

Fachbereich 07 – Mathematik und Informatik, Physik, Geographie

Photolumineszenzuntersuchungen an homo- und heteroepitaktischen II-VI-Halbleiterschichten

stickstoffdotiertes Zinkoxid
und
Zinksulfid

Dissertation zur Erlangung des physikalisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades „Doctor rerum naturalium“ der
Justus-Liebig-Universität Gießen

Vorgelegt von

Dipl.-Phys. Melanie Pinnisch

I.Physikalisches Institut
Gießen 2016

Betreuer:
Prof. Dr. Bruno K. Meyer[†]

Gutachter:
Prof. Dr. D. M. Hofmann
Priv. Doz. Dr. S. Chatterjee

Meinen Eltern und meiner Schwester.

* * *

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
I Grundlagen	1
1 Die Materialsysteme Zinkoxid und Zinksulfid	3
1.1 Zinkoxid (ZnO)	3
1.1.1 Allgemeine Materialparameter von ZnO	3
1.2 Zinksulfid (ZnS)	8
1.2.1 Allgemeine Materialparameter von ZnS	8
2 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	11
2.1 Herstellungsmethoden	11
2.2 Charakterisierungsmethoden	14
2.2.1 Sekundärionenmassenspektrometrie	14
2.2.2 Röntgendiffraktometrie	15
2.2.3 Rasterkraftmikroskopie	16
2.2.4 Photolumineszenz-Spektroskopie	17
3 Grundlagen der Photolumineszenz	21
3.1 Lumineszenzeigenschaften von Halbleitern	21
3.1.1 Das freie Exziton	23
3.1.2 Das gebundene Exziton	25
3.1.3 Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP)	26
3.1.4 Band-Akzeptor-Übergang	27
3.1.5 Der Donator-Band-Übergang	29
3.1.6 Die Phononenkopplung	30
3.1.7 Polaritonen	31
3.2 Lumineszenzen in ZnO	33
3.3 Exzitonische Rekombinationen von ZnS	35
II Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	41
4 Charakterisierung von stickstoffdotiertem Zinkoxid	43
4.1 Die Proben	43
4.2 Photolumineszenzmessungen an ZnO:N	46
4.2.1 Polare c-planare ZnO-Substrate	47
4.2.2 Kathodolumineszenz an ZnO:N	52

4.2.3	Unpolare ZnO-Substrate	54
4.2.4	a-planare ZnO:N-Schichten	54
4.2.5	m-planare ZnO:N-Schichten	59
4.3	Fabry-Perot-Interferenzen	62
5	Charakterisierung von Zinksulfid	67
5.1	Vorcharakterisierung	67
5.1.1	Homoepitaktisches ZnS	72
5.2	Photolumineszenzmessungen an epitaktischem Zinksulfid	73
5.2.1	PL an hetero epitaktischen ZnS-Schichten	73
5.2.2	PL an homo epitaktischen ZnS-Schichten	76
6	Zusammenfassung	81
	Danksagung	83
	Literaturverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	91
	Abbildungsverzeichnis	92
	Selbständigkeitserklärung	95

Einleitung

Optoelektronische Bauelemente nehmen in unserem heutigen Leben einen immer breiteren Raum ein: z. B. Flachbildschirme, Digitalphotographie, Leuchtdioden für Beleuchtungszwecke oder Datenspeicherung mit Compact Discs und Laser. Um diese Entwicklung in Gang zu setzen, war es notwendig neuartige Materialsysteme zu explorieren und bis zur Anwendungsreife zu bringen. Ausgehend von den Schlüsseltechnologien für Silizium wurden in der Folge das Materialspektrum auf III-V-Halbleiter wie Galliumarsenid (GaAs) und Galliumnitrid (GaN) erweitert und passende Herstellungs- und Prozesstechnologien entwickelt. Ein weiterer Schritt kann in der Einbeziehung der Materialklasse der II-VI-Halbleiter gesehen werden. Diese haben ähnlich gute Eigenschaften für die Optoelektronik wie die III-V-Halbleiter, bestehen jedoch weitgehend aus umweltfreundlicheren, toxisch weniger bedenklichen und in Bezug auf die Ressourcen häufigeren Elementen. Dies sind, insbesondere bei Anwendungen für den Massenmarkt, nicht unerhebliche Vorteile. Als Hauptnachteil ist eine beschränkte Dotierbarkeit zu sehen, insbesondere bei Materialien wie Zinkoxid (ZnO) und Zinksulfid (ZnS), die zwar eine große Bandlücke aufweisen, also Bauelemente für den gesamten sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich ermöglichen, jedoch in der Regel nur einen Leitungstyp (Elektronen) zeigen. Der zweite für p-n-Dioden notwendige Leitungstyp, die „Löcher“-Leitung (p), ist bisher nur sehr schwach oder gar nicht realisierbar. Daher ist sie Gegenstand der aktuellen Forschung.

Mitte der 1990er Jahre wurden erste Erfolge für die p-Leitung von ZnO gemeldet. Durch die Anwendung von Plasma-assistierten Dünnschicht-Epitaxiemethoden und die Verwendung von Stickstoff als Dotierstoff schien es möglich p-leitendes ZnO herzustellen. Eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung des Materials kam dabei der Tieftemperatur-Photolumineszenz zu. Mit dieser Methode ist es möglich, zerstörungsfrei, im Material vorhandene Defekte und Verunreinigungen über ihre strahlenden Rekombinationen, z. B. Exzitonen oder Donator-Akzeptor-Paar-Rekombinationen, zu charakterisieren. Diese Methode nimmt auch in dieser Arbeit eine zentrale Rolle ein.

Leider setzten sich die Erfolge bei der Stickstoffdotierung von ZnO nicht fort. So wurden verschiedenste Substrate für die Epitaxie getestet. Besondere Hoffnung wurde dabei auf die Homoepitaxie, also die Verwendung von ZnO-Volumenkristallen als Substrat, gesetzt. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Gitterkonstanten denen der Epitaxieschicht entsprechen, können so zwei wichtige Ursachen für Kristallfehler ausgeschlossen werden. Aufgrund der Kristallsymmetrie und -polarität des ZnO ergeben sich hierbei verschiedene Möglichkeiten, z. B. c-Achsen-, m- oder r-Ebenen-Orientierung der Substrate. Die Untersuchung solcher Schichten mit der Photolumineszenzspektroskopie bilden den Hauptteil dieser Arbeit. Weiter werden in dieser Arbeit die Lumineszenzeigenschaften von ZnS-Dünnschichten beschreiben, die am Lehrstuhl durch die CVD (chemical vapor

deposition) hergestellt wurden. Auch hier existiert die Dotierproblematik. Die Untersuchungen dienten aber vorerst der Optimierung der Wachstumsparameter bei der Epitaxie.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird ein Überblick (Kapitel 1-3) der für das Verständnis nötigen Grundlagen wie Materialeigenschaften, Funktionsbeschreibung der durchgeführten Experimente, der theoretischen Beschreibung von Photolumineszenzprozessen und dem Status Quo der Photolumineszenzeigenschaften von ZnO bzw. ZnS gegeben. In den darauffolgenden Kapiteln werden die aus den Photolumineszenzmesungen an stickstoffdotiertem ZnO und ZnS erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Abschließend wird ein Ausblick auf weitergehende Optimierungsmöglichkeiten für beide Materialsysteme gegeben.

Teil I

Grundlagen

1 Die Materialsysteme Zinkoxid und Zinksulfid

1.1 Zinkoxid (ZnO)

Der II-VI-Verbindungshalbleiter ZnO ist als einer der vielversprechendsten Halbleiter für Anwendungen in optischen und elektronischen Bereichen bekannt, da es durch natürliche Defektbildung, wie Gitterfehlstellen, „immer“ n-leitend vorliegt. Dadurch bietet ZnO die Möglichkeit kostengünstige transparente leitfähige Schichten (TCO)¹ herzustellen, die als Frontkontakt für Solarzellen von Interesse sind. Erwähnenswert sei aber auch die Eigenschaft von ZnO in Nanostrukturen wie bspw. Nanodrähten, -scheiben oder -röhren, auszukristallisieren. Dies erschließt weitere Anwendungsmöglichkeiten, gerade in Bereichen, in denen große Oberflächen eine Rolle spielen, z. B. in der Sensorik oder Energietechnik². Konventionelle Anwendungen des Materials sind unter anderem die Wirkung als UV-Filter in Kosmetika oder im Baugewerbe als Weißmacher in Wandfarben.

1.1.1 Allgemeine Materialparameter von ZnO

Zur Analyse der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente ist eine Reihe von Materialparametern des ZnO notwendig. Diese sind in Tabelle 1.1 am Ende dieses Kapitels zusammengefasst und werden im Folgenden kurz erläutert.

ZnO kristallisiert vornehmlich in der hexagonalen Wurtzitstruktur ($a = 3,252 \text{ \AA}$, $c = 5,231 \text{ \AA}$), kann aber auch in der kubischen Zinkblendestruktur und bei besonderen Bedingungen³ in der Kochsalzstruktur kristallisieren [2, 3]. Da in dieser Arbeit nur hexagonales ZnO untersucht wurde, wird im Folgenden auch nur auf die Eigenschaften von hexagonalem ZnO eingegangen (Abb. 1.1).

Anschaulich betrachtet besteht ein Wurtzitkristall aus zwei „Ein-Element“ hexagonal dichtest gepackten (hcp) Untergittern, die im Fall von ZnO um $3/8 c$ entlang der c -Achse gegeneinander verschoben sind (z. B. [4]).

Eine besondere Eigenschaft von hexagonalen Kristallen ist ihre Polarität. Wird ein solcher Kristall parallel zur a -Achse zerschnitten, so sind die gegenüberliegenden Schnittflächen unterschiedlich polar. Diese Schnittebene wird nach ihrer Orientierung zur Haupt-

¹ engl.: **T**ransparent **C**onducting **O**xide = transparente, elektrisch leitfähige Oxide

² Energieersparnis durch in elektrischen Strom umgewandelte Abwärme mittels thermoelektrischer ZnO-Bauteile (AG Klar, I. Physikalisches Institut, JLU Gießen).

³ Unter hohem Druck von ca. 4,4 GPa [1].

Bandstruktur ZnO hat eine direkte Bandlücke von 3,3 eV bei Raumtemperatur und von 3,4376 eV bei 1,6 K (vgl. GaN: 3,5 eV [8]) [9]. Dabei wird das Leitungsband durch den leeren 4s-Zustand des Zn^{2+} -Ions dominiert und das Valenzband vom 2p-Zustand des O^{2-} -Ions erzeugt. Das Valenzband von hexagonalem ZnO spaltet sich durch den Einfluss des anisotropen Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung in drei Valenzbänder (A, B, C) auf, wobei A und B sehr eng beieinander liegen ($\Delta = 4,9$ meV). Sie werden aufgrund ihrer Symmetrie auch mit Γ_7 , Γ_9 und Γ_7 bezeichnet (siehe Abb. 1.2).

Diese energetische Reihenfolge der Valenzbänder wurde erst 2004 durch umfangreiche Untersuchungen von Rodina et al. [10] experimentell belegt, während die theoretische Vorhersage hierzu bereits 1960 von J. J. Hopfield und D. G. Thomas getroffen wurde [11, 12]. ZnO ist somit eine Ausnahme in der Gruppe der wurtzitischen Halbleiter, da es nicht wie die übrigen Halbleiter dieser Art (z. B. ZnS, GaN, CdS) die Reihenfolge der Valenzbänder in Γ_9 -, Γ_7 - und Γ_7 -Symmetrie ausbildet.

Die für II-VI-Halbleiter untypische Bandsymmetrie ergibt sich, da die Kristallfeldaufspaltung mit 42 meV wesentlich größer ist als die Spin-Bahn-Kopplung Δ_{SB} von -5 meV. Mit Hilfe von Abbildung 1.3 wird der Einfluss von Kristallfeld (KF) und Spin-Bahn-Wechselwirkung (SB) auf die Bandzustände erklärt:

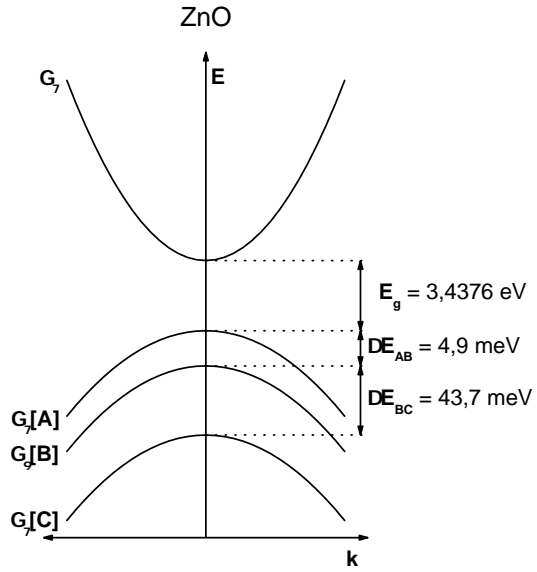


Abbildung 1.2: Valenzbandaufspaltung von ZnO für $k \approx 0$ ($T = 4,2$ K).

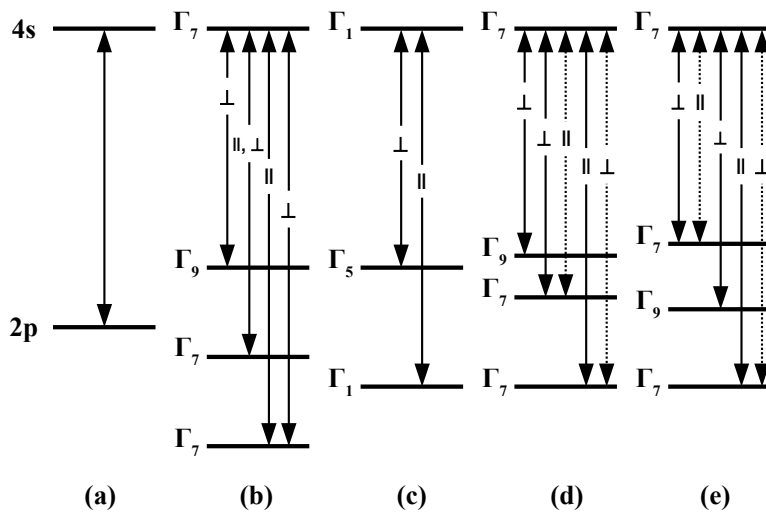


Abbildung 1.3: Schema der Bandaufspaltung in ZnO in Abhängigkeit von Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SB} und Kristallfeld Δ_{KF} für (a) atomare Zustände von ZnO: LB in s-Symmetrie durch leeren 4s-Zustand des Zn^{2+} -Ion, (b) hexagonales ZnO für die „normale“ VB-Symmetrie und $\Delta_{\text{SB}} \approx \Delta_{\text{KF}}$, (c) nur unter Berücksichtigung von Δ_{KF} , (d) $\Delta_{\text{SB}} \ll \Delta_{\text{KF}}$ und (e) unter Einfluss der p-d-Kopplung bei $|\Delta_{\text{SB}}| \ll \Delta_{\text{KF}}$ [3].

(a) zeigt zunächst den atomaren Zustand von ZnO. Das Leitungsband wird durch den leeren 4s-Zustand vom Zn^{2+} -Ion erzeugt und hat somit s-Symmetrie; das Valenzband wird vom 2p-Zustand des O^{2-} -Ions erzeugt und besitzt entsprechend p-Symmetrie. Ein hexagonales Kristallfeld (Δ_{KF}), das in etwa der Spin-Bahn-Aufspaltung entspricht, also $\Delta_{\text{KF}} \approx \Delta_{\text{SB}}$, führt am Γ -Punkt, zu einer Aufspaltung des Valenzbandes in drei Bänder in der Symmetriefolge Γ_9, Γ_7 und Γ_7 (wobei LB: Γ_7). Diesen Zustand illustriert Teilabbildung 1.3b. Der alleinige Einfluss des Kristallfeldes führt zu der in (c) dargestellten Bandsymmetrie. Ist nun $\Delta_{\text{KF}} \gg \Delta_{\text{SB}}$ (Abb. 1.3d), spaltet das Γ_5 -VB in zwei Bänder von Γ_9 - und Γ_7 -Symmetrie auf. Im Vergleich zu (b) liegen diese VB wegen der geringeren Spin-Bahn-Kopplung enger bei einander. Ferner kommt es im Fall $|\Delta_{\text{SB}}| \ll \Delta_{\text{KF}}$ bei ZnO durch eine starke p-d-Kopplung zu einer invertierten VB-Folge, also $\Gamma_7, \Gamma_9, \Gamma_7$ (Abb. 1.3e).

Die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SB} ist hauptsächlich abhängig von den Anionen der jeweiligen Verbindung. Abbildung 1.4 zeigt die von Klingshirn [13] zusammengefassten Werte Δ_{SB} der Gruppe II^b -Telluride, -Selenide und -Sulfide als Funktion der Ordnungszahl Z des Anions und die daraus extrapolierte Spin-Bahn-Kopplung für die Gruppe der II^b -Oxide zu $\Delta_{\text{SB}}^{\text{Oxid}} = (17 \pm 2) \text{ meV}$. D. h. also, dass $\Delta_{\text{SB}} \propto Z^{2,2}$.

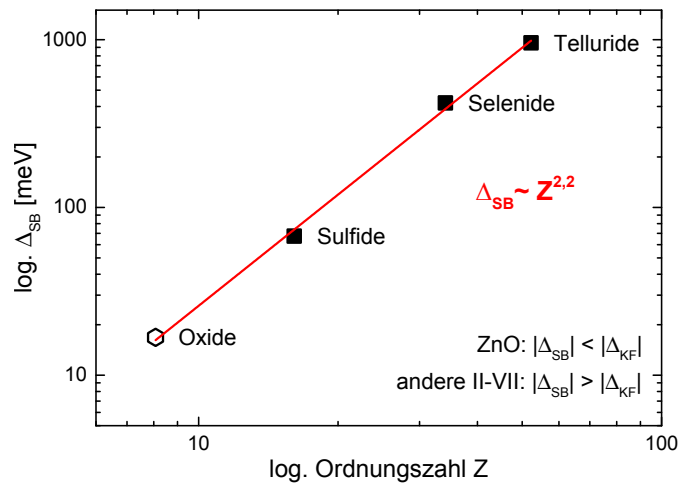


Abbildung 1.4: Spinbahnkopplung des Valenzbandes von Gruppe II^b -Telluriden, II^b -Seleniden und II^b -Sulfiden als Funktion der Ordnungszahl Z (rote Gerade = Extrapolation für $Z = 8$ (O)) nach [13].

Temperaturabhängigkeit der Bandlücke Wirken äußere Einflüsse wie die Temperatur auf den Kristall, so wird auch die Bandlücke (E_g) davon beeinflusst. Im Allgemeinen gilt dann: Je höher die Temperatur, desto kleiner wird die Bandlücke. Dieses Verhalten kann zum Beispiel mit Hilfe von temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen gezeigt und dann mit der sogenannten *Varshni-Formel* empirisch beschrieben werden. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ist für jeden Halbleiter charakteristisch. Die Varshni-Formel für ZnO lautet [9]:

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - 5,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot \frac{T^2}{900 \text{ K} - T} \quad (1.1)$$

Angenommen 3,4376 eV entspricht der Bandlücke bei 1,6 K, dann wird diese z. B. bei Raumtemperatur (300 K) durch thermische Wechselwirkungen gemäß Gl. 1.1 um 75,75 meV, also auf 3,3618 eV, verkleinert.

ZnO (Wurtzit)	
Gitterkonstanten	
a	3,249 Å
c	5,204 Å
Schmelzpunkt	2248 K
Bandlückenenergien	
$E_g(A)$	3,4376 eV
$E_g(B)$	3,4425 eV (1,6 K)
$E_g(C)$	3,4813 eV
Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bis 300 K	$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - 5,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot \frac{T^2}{900 \text{ K} - T}$
Bindungsenergien bei $T = 300 \text{ K}$	
E_{FX}	60 meV
E_{LO}	71,5 meV
Raman-Moden bei $T = 300 \text{ K}$	
E_2^{low}	101 cm^{-1}
E_2^{high}	437 cm^{-1}
TO (A_1)	380 cm^{-1}
LO (A_1)	574 cm^{-1}
TO(E_1)	591 cm^{-1}
Effektive Massen	
m_e^*	$0,28 \cdot m_0$
m_h^*	$0,59 \cdot m_0$
Dielektrizitätskonstanten	
$\epsilon(0)_{\perp c}$	7,8
$\epsilon(\infty)_{\perp c}$	3,7
$\epsilon(0)_{\parallel c}$	8,75
$\epsilon(\infty)_{\parallel c}$	3,75
$\overline{\epsilon(0)} = \epsilon(0)_{\perp}^{\frac{2}{3}} \cdot \epsilon(0)_{\parallel}^{\frac{1}{3}}$	8,105
$\overline{\epsilon(\infty)} = \epsilon(\infty)_{\perp}^{\frac{2}{3}} \cdot \epsilon(\infty)_{\parallel}^{\frac{1}{3}}$	3,717
Brechungsindex	
$n(450 \text{ nm})$	2,11
$n(1200 \text{ nm})$	1,94

Tabelle 1.1: Allgemeine Materialeigenschaften von ZnO [2–4, 7, 9, 14, 15].

1.2 Zinksulfid (ZnS)

Wie schon in Kapitel 1.1 für ZnO geschehen, sollen nun die für die Analyse der Messungen nötigen Materialparameter von ZnS zusammengefasst werden. Eine Übersicht ist in Tabelle 1.2 aufgeführt.

1.2.1 Allgemeine Materialparameter von ZnS

ZnS gehört zu den Halbleitern, die unter Normalbedingungen in zwei Kristallstrukturen auftreten können. Zum einen in der Form der kubischen Zinkblende (α -ZnS) und zum anderen in der des hexagonalen Wurtzit (β -ZnS), wobei ZnS bevorzugt in der Zinkblendestruktur auskristallisiert. In den natürlichen Vorkommen liegt ZnS polymorph vor, d. h. in kubischer Struktur mit hexagonalen Einschlüssen [16]. Ausheilen von kubischen Einkristallen bei hohen Temperaturen ab etwa 1293 K führt zu einem Phasenübergang in hexagonales ZnS [2]. Daher wird die Wurtzitstruktur von ZnS auch als Hochtemperaturmodifikation bezeichnet⁵.

Die Zinkblendestruktur hat eine Gitterkonstante $a = 5,4053 \text{ \AA}$ und die Wurtzitstruktur des ZnS hat die Gitterkonstanten $a = 3,8226 \text{ \AA}$ und $c = 6,2605 \text{ \AA}$ [2]. In beiden Gitterstrukturen ist je ein Zn-Atom von jeweils vier S-Atomen umgeben, d. h. es liegt eine tetraedrische Symmetrie vor (vgl. ZnO, Kapitel 1.1.1 und Abb. 1.5).

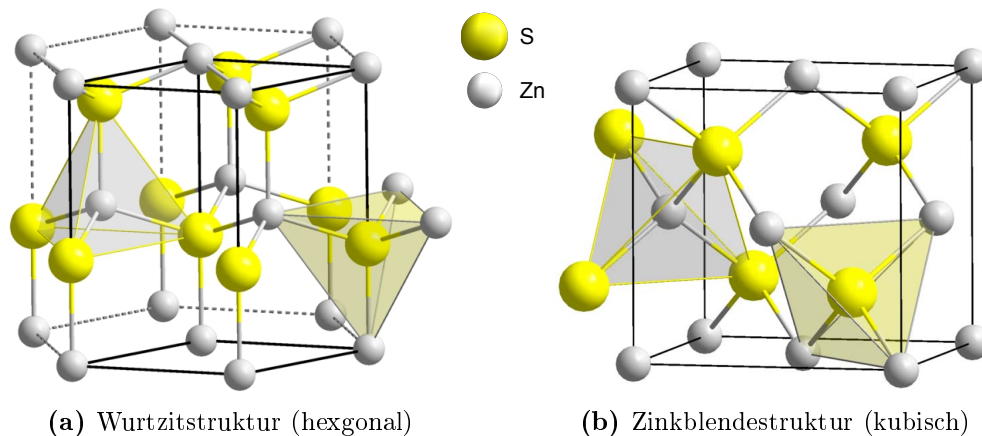


Abbildung 1.5: Kristallstrukturen von ZnS (gelb/groß: Schwefel, grau/klein: Sauerstoff) [17].

Ein Vergleich von Wurtzit in [0001]-Richtung mit Zinkblende in [111]-Richtung zeigt, dass sich diese Strukturen nur in ihrer Schichtfolge unterscheiden: ABABAB... bzw. ABCABC... .

Da es bei ZnS häufig zur Koexistenz beider Kristallstrukturen kommt, ist es eine Herausforderung phasenreines ZnS herzustellen. In welche Struktur sich ZnS ordnet, hängt bei der Epitaxie vom verwendeten Substrat ab, d. h. das Verhältnis hexagonal zu kubisch wird z. B. durch dessen Eigenschaften bestimmt.

⁵ Bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa 11,7 GPa kann ZnS auch die einfache Kochsalzstruktur annehmen [2].

Wie beispielsweise kubisches ZnS epitaktisch mit dem Herstellungsverfahren der CVD (siehe Kapitel 2.1) hergestellt werden kann, wird in den Referenzen [18] und [19] ausführlich erklärt.

Die für die Krümmung von Valenz- und Leitungsband verantwortlichen effektiven Massen (siehe Tab. 1.2) unterscheiden sich für die beiden Kristallphasen des ZnS. Kubisches ZnS besitzt die Leitungsbandmasse $m_e^* = 0,22 \cdot m_0$ und für die anisotropen Lochmassen $m_{lh}^* = 0,23 \cdot m_0$ für leichte und $m_{hh}^* = 1,76 \cdot m_0$ für schwere Löcher [2]. Die effektiven Massen für hexagonales ZnS sind $m_e^* = 0,28 \cdot m_0$, $m_{lh}^* = 0,49 \cdot m_0$ und $m_{hh}^* = 1,4 \cdot m_0$ [2]. Ebenso unterscheidet sich die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\infty)$ für kubisches und hexagonales ZnS. Da beide Parameter direkt in die Exzitonenbindungsenergie eingehen (siehe Kap. 3.1.1), soll hier bereits angemerkt werden, dass es auch zwei verschiedene, aber nicht stark verschiedene, Exzitonenbindungsenergien für ZnS gibt. Dies sind für kubisches ZnS 36,7 meV und für hexagonales ZnS 40 meV, was im Vergleich zu ZnO (60 meV) geringer ist und bedeutet, dass die Exzitonen von ZnS thermisch instabiler sind [2].

Bandstruktur ZnS hat ebenso wie ZnO eine direkte Bandlücke (E_g), deren Energie von der Kristallphase abhängig ist. Bei 2 K entspricht sie für kubisches ZnS 3,84 eV und für hexagonales ZnS 3,911 eV (vgl. ZnO 3,4376 eV) [2].

Durch das Kristallfeld und die Spin-Bahn-Kopplung kommt es, ähnlich zum ZnO, zu einer Aufspaltung der Valenzbänder des ZnS (Abb. 1.6).

Für kubische Kristalle ergibt sich dann wegen der Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung des Valenzbandes in nur zwei Energieniveaus, Γ_8 und Γ_6 , und für hexagonale Kristalle in eine Dreifachaufspaltung des Valenzbandes in Γ_9 , Γ_7 und Γ_7 . Die Valenzbänder werden auch mit A, B, C bzw. bei Zinkblendemodifikation mit A, B bezeichnet. Folglich werden die aus den verschiedenen Valenzbändern stammenden Exzitonen nach ihrer Herkunft ebenfalls als A-, B- oder C-Exzitonen benannt. Das Leitungsband wird in beiden Fällen mit der Γ_7 -Darstellung beschrieben.

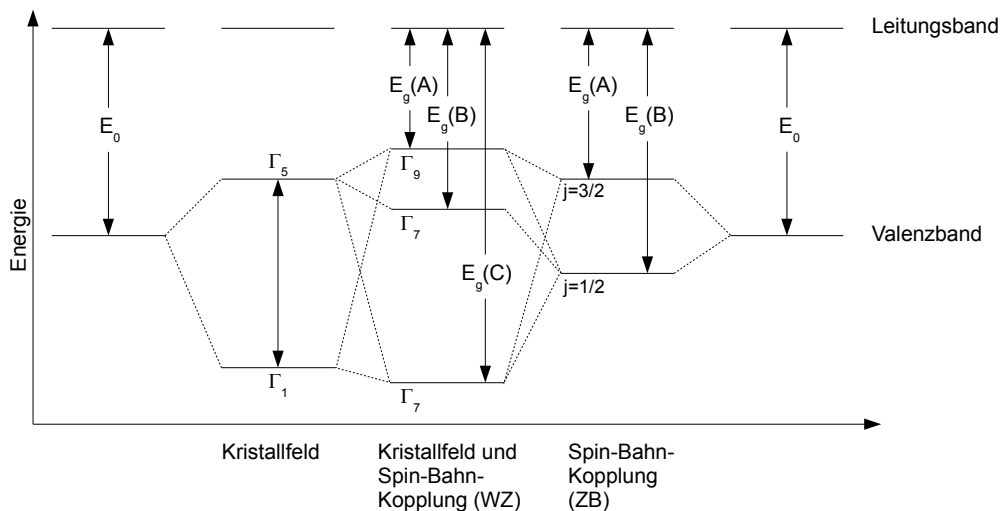


Abbildung 1.6: Bandstruktur von ZnS. In der Mitte Wurtzit (WZ): $E_g(A) = 3,9107$ eV, $\Delta E(AB) = 0,027$ eV und $\Delta E(BC) = 0,091$ eV. Rechts Zinkblende (ZB): $E_g(A) = 3,840$ eV und $\Delta E(AB) = 0,027$ eV.

Temperaturabhängigkeit der Bandlücke Für die Abhängigkeit der Bandlücke (E_g) von der Temperatur (T) ergibt sich für ZnS [2]:

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - 8,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot \frac{T^2}{460 \text{ K} + T} . \quad (1.2)$$

Bei Raumtemperatur (300 K) muss also eine Verkleinerung der Bandlücke um 36,62 meV, also auf 3,8034 eV, berücksichtigt werden. Das bedeutet, dass die Bandlückenenergie von ZnS im Vergleich mit der des ZnO deutlich weniger temperaturabhängig ist (vgl. Beispielrechnung unter Gl. 1.1).

	kubisch	hexagonal
Gitterkonstanten		
a	5,4053 Å	3,8226 Å
c	-	6,2605 Å
Schmelzpunkt		2103 K
Bandlückenenergie E_g		
2 K	3,840 eV	3,911 eV 3,884 eV 3,793 eV
300 K	3,723 eV	
Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bis 300 K	$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - 8,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot \frac{T^2}{460 \text{ K} + T}$	
Bindungsenergien bei 4 K		
E_{FX}	36,7 meV	40 meV
E_{LO}	43 meV	43 meV
Effektive Massen		
m_e^*	$0,22 \cdot m_0$	$0,28 \cdot m_0$
m_{lh}^*	$0,23 \cdot m_0$	$0,49 \cdot m_0$
m_{hh}^*	$1,76 \cdot m_0$	$1,4 \cdot m_0$
Dielektrizitätskonstanten		
$\epsilon(0)$	8,9	9,6
$\epsilon(\infty)$	5,7	5,7
Brechungsindex		
n (450 nm)	2,47	2,473
n (1200 nm)	2,28	2,29

Tabelle 1.2: Allgemeine Materialeigenschaften von ZnS [2, 7, 20].

2 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

2.1 Herstellungsmethoden

Neben den klassischen Methoden zur Herstellung von Volumenkristallen rücken heutzutage mehr und mehr Epitaxieverfahren in das Zentrum des wissenschaftlichen wie auch technologischen Interesses. So wurden auch die in dieser Arbeit verwendeten Proben epitaktisch hergestellt. Ihre Prinzipien werden daher im Folgenden kurz erläutert. Epitaxie ist eine Form des Kristallwachstums, die bei der Deposition von Schichten auf kristallinen Substraten auftreten kann. Wenn mindestens eine kristallographische Orientierung des abgeschiedenen Kristalls bzw. der abgeschiedenen Kristalle einer Orientierung des kristallinen Substrates entspricht, wird von Epitaxie gesprochen [21].

Es gibt viele Herstellungsmethoden, die epitaktisches Wachstum ausnutzen. Hier werden die Chemische Gasphasenepitaxie (**CVD**¹) und die Molekularstrahlepitaxie (**MBE**²) vorgestellt.

Chemische Gasphasenepitaxie (CVD) Eine weitverbreitete und kostengünstige Methode zur Herstellung von dünnen Schichten ist die Chemische Gasphasenepitaxie (CVD). Die hier verwendete CVD-Anlage besteht im Wesentlichen aus sechs Baugruppen: einer Vakuumpumpe, einem Rohrfen, einem Reaktorrohr (Quarz), einem Reservoir für Feststoffe, einem Transportgaseinlass und einem Substrathalter (siehe Abb. 2.1). Diese Baugruppen können in vertikaler oder horizontaler Weise zentrisch zueinander zusammengefügt werden. Je nachdem, welches Material hergestellt werden soll, ist es möglich, weitere Gaseinlässe zu installieren. Eine am Reaktorrohr angeschlossene Vakuumpumpe sorgt dafür, dass zu Beginn der Deposition keine fremden Gase im Reaktorrohr vorhanden sind. Außerdem unterstützt sie die Abgasausfuhr während der Deposition, so dass sich keine oder nur geringe Mengen an Abscheidungen im Reaktorrohr niederschlagen können und der Prozessdruck konstant gehalten werden kann.

Das Reservoir für die metallischen Vorstufen befindet sich in einem zum Substrat hin geöffnetem Röhrchen, in dessen gegenüberliegende Öffnung ein inertes Transportgas (meist Argon) strömt. Im Reservoir wird die metallische Vorstufe (z. B. Zink) thermisch verdampft und dann mit dem Transportgas in Richtung des Substrates transportiert.

¹ engl.: **C**hemical **V**apor **D**eposition = Chemische Gasphasendeposition

² engl.: **M**olecular **B**eam **E**pitaxy = Molekularstrahlepitaxie

Im Zwischenraum zwischen Reservoirauslass und Substrathalter reagiert das verdampfte Material mit den reaktiven Gasen und es entsteht das gewünschte Material auf der Substratoberfläche. Die Reaktionen werden durch den Abstand zwischen Reservoirauslass und Substrat beeinflusst, d. h. ob die Reaktionen auf der Substratoberfläche oder weiter davon entfernt geschehen. Um eine bessere Oberflächenbindung zwischen Schicht und Substrat erhalten zu können, kann letzteres, z. B. mit einer Heizlampe, erwärmt werden.

Für die Herstellung von stickstoffdotiertem Zinkoxid (ZnO:N) wurden als Stickstoffvorstufe Ammoniak (NH_3), als Sauerstoffvorstufe Stickstoffdioxid (NO_2) und metallisches Zink verwendet. Genauere Informationen zum Herstellungsprozess können in den Qualifikationsarbeiten [22] und [23] nachgelesen werden. Metallisches Zink diente ebenfalls für die Herstellung von Zinksulfid (ZnS) als Zinkquelle. Als Schwefelvorstufe wurde hier Schwefelwasserstoff (H_2S) eingesetzt. Detaillierte Informationen hierzu bietet die Diplomarbeit von Udo Römer [19], sowie Referenz [24].

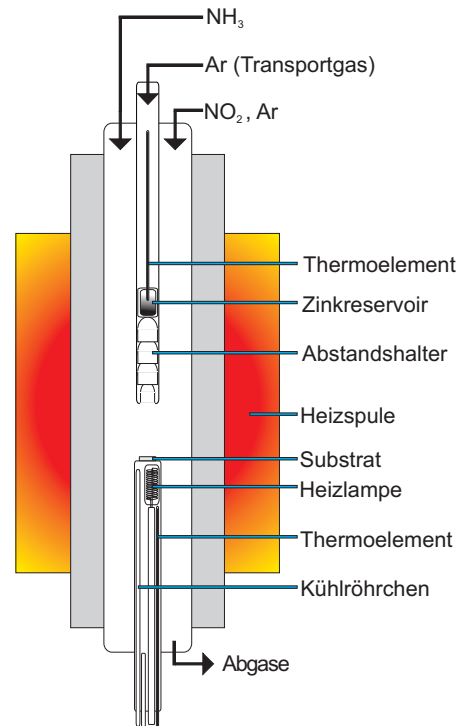


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines vertikalen CVD-Reaktors wie er für die Herstellung der untersuchten ZnO:N -Schichten verwendet wurde [22].

Molekularstrahlepitaxie (MBE) Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) wird wegen ihrer Präzision bei der Schichtdeposition besonders für Forschungszwecke genutzt. Aufgrund des hohen Kostenaufwands durch die Notwendigkeit eines Ultrahochvakuums (UHV), sehr reiner Edukte und der Komplexität der nötigen Vorrichtungen findet diese Herstellungsmethode in der Industrie in der Regel keine Anwendung. Anhand von Abbildung 2.2 soll das Grundprinzip der MBE erklärt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die Aufrechterhaltung eines UHV (10^{-7} - 10^{-12} mbar) Kernbedingung der MBE. Dies wird durch den Einsatz von Turbomolekular- und Ionengerät-pumpen in Kombination mit Kammerheiz- und Kühlvorrichtungen erreicht³. Hilfreich ist eine Transferkammer mit Transfereinheit, die über den Pumpenanschluss mit der MBE-Kammer verbunden ist. Sie erlaubt einen schnellen Substrat-/Probenwechsel aus der Prozesskammer, da letztere nicht immer belüftet und neu evakuiert werden muss. In Effusionszellen bzw. Evaporationstiegeln, die an die Prozesskammer angeschlossen sind, werden die zur Schichtherstellung benötigten (metallischen) Stoffe durch Erhitzen

³ Informationen über den technischen Aufbau bzw. Ablauf für die Erzeugung von UHV können detaillierter aus Fachliteratur über Vakuumtechnik (z. B. [25]) entnommen werden.

verdampft und als molekulare Materialstrahlen auf das Substrat gerichtet. Die Molekularstrahlen können mit Hilfe von Blenden (Shuttern) unterbrochen werden, so dass es möglich ist, homogene wie heterogene Mehrschichtsysteme monolagengenau herzustellen. Reaktive Gase werden in der Regel in Form von Plasmen zugeführt. Wie bei der CVD kann das Substrat, auf das die Schicht deponiert werden soll, geheizt werden um eine Verbesserung der Schicht bzw. der Grenzschicht zwischen Substratoberfläche und aufwachsender Schicht zu erhalten. Je nach Anforderung des Schichtsystems oder des verwendeten Materials ist es möglich, den Substratteller während des Herstellungsprozesses rotieren zu lassen, z. B. um eine homogene Schichtdicke zu erzielen.

Ein weiterer Vorteil der MBE gegenüber der CVD ist, dass die Integration von, den Depositionsprozess nicht behindernden In-Situ-Strukturanalysemethoden (z. B. RHEED⁴) unkomplizierter ist. Neben Schichtstruktur und -dicke kann die Komposition über Massenspektrometer überwacht, kontrolliert und angepasst werden.

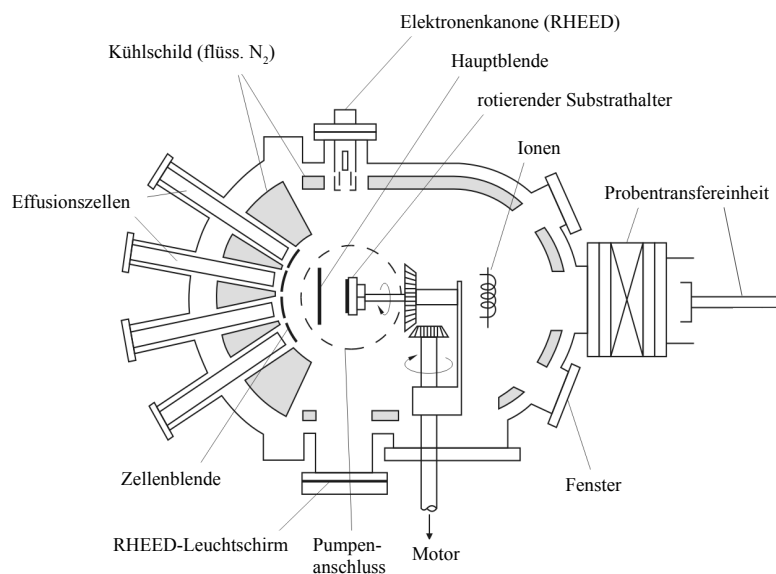


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage [26].

Mit dieser Herstellungsmethode wurden die in Kapitel 4.2.5 zur Diskussion stehenden Stickstoff dotierten, homoepitaktischen ZnO-Schichten auf m-planaren Substraten hergestellt.

⁴ engl.: **R**eflection **H**igh-**E**nery **E**lectron **D**iffraction = Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion

2.2 Charakterisierungsmethoden

Zur Bestimmung der Eigenschaften der ZnO- und ZnS-Schichten können eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden herangezogen werden, mit denen beispielsweise die strukturellen, optischen, elektrischen oder Oberflächeneigenschaften des Materials charakterisiert werden können. Für die Untersuchungen an den Proben dieser Arbeit kam die Sekundärionenmassenspektrometrie zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, die Röntgendiffraktometrie für die strukturellen Eigenschaften, die Rasterkraftmikroskopie für Oberflächenstudien und im Hauptteil die Photolumineszenz-Spektroskopie zum Einsatz. Für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurde ggf. auf externe Ressourcen zurückgegriffen, worauf in den jeweiligen Kapiteln hingewiesen wird.

2.2.1 Sekundärionenmassenspektrometrie

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) dient dazu, die chemische Zusammensetzung von Materialien zu bestimmen. Hierzu wird unter Ultrahochvakuum (UHV) mittels eines Ionenstrahls (Primärionen) Material von der zu untersuchenden Probe abgetragen. Die dabei ausgelösten Ionen (Sekundärionen) werden zu einem Massenspektrometer (z. B. Quadrupol-Massenanlaysator) hin beschleunigt und mit diesem auf ihre Masse und Ladung hin analysiert, während die im Prozess des Ionenbeschusses entstandenen neutralen Teilchen verloren gehen.

Unter Berücksichtigung der Ladung können dann die detektierten Ionenmassen den chemischen Elementen, deren Isotopen und Molekülen zugeordnet werden (siehe Abb. 2.3). Die Sensitivität der SIMS liegt typischerweise im Bereich ppm⁵ bis ppb⁶.

Mit Hilfe eines Profilometers können Form und Tiefe des durch den Materialabtrag entstandenen Kraters ermittelt werden. Verknüpft mit den Messergebnissen des Massenspektrometers in Abhängigkeit von der Messzeit ergibt sich dann ein Abbild der Verteilung der ermittelten Massen über die Tiefe und Fläche und somit die Elementverteilung in der Probe. Außerdem ist es möglich, Diffusionsprofile der in die Probe eingebauten Elemente zu erstellen und bei Mehrschichtsystemen die Schichtübergänge zu untersuchen. Die Tiefenauflösung liegt typischerweise zwischen 5 nm und 70 nm.

Für die Analyse der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde eine *MIQ 256* der Firma *CAMECA/Riber*, ausgestattet mit einer Sauerstoff- und einer Caesium-Primärionenquelle (O_2^+ und Cs^+), verwendet.

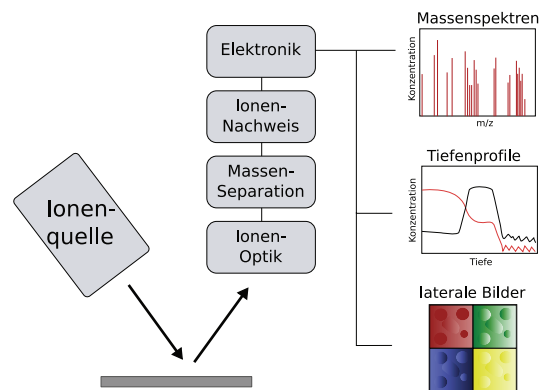


Abbildung 2.3: Schema des Prinzips der Sekundärionenmassenspektrometrie [27].

⁵ engl.: **parts per million** = Teilchen pro Million

⁶ engl.: **parts per billion** = Teilchen pro Milliarden

Die zur Konzentrationsbestimmung nötigen SIMS-Messungen an den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden durch die Instituts interne SIMS-AG durchgeführt: Dr. A. Laufer, A. Portz, Dr. B. Kramm und Reinhardt Rüdiger.

2.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD⁷), auch Röntgenbeugung genannt, ist eines der Standardverfahren zur Kristallstrukturanalyse von Festkörpern. Sie basiert auf der Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an Kristallatomen.

Fällt ein Röntgenstrahl auf eine Kristallprobe, so wird dieser von der Elektronenhülle der jeweiligen Atome gebeugt. Wie bei der Beugung von Licht kommt es zu konstruktiver Interferenz, wenn der Gangunterschied zwischen den gebeugten Wellen gerade ein Vielfaches ihrer Wellenlänge beträgt. D.h. die Interferenz der gebeugten Wellen ist direkt abhängig vom Abstand der Atome zu einander und somit auch winkelabhängig (Abb. 2.4a).

Daher wird in einem Röntgendiffraktometer ein monochromatischer Röntgenstrahl in einem variablen Winkel θ auf die Festkörperoberfläche der zu untersuchenden Probe gestrahlt. Mit einem Detektor wird dann unter dem Winkel 2θ gegenüber der Einfallsrichtung die Intensität der von den Kristallatomen gebeugten Röntgenstrahlen detektiert (siehe Abbildung 2.4b). Diese Messsymmetrie wird daher θ - 2θ -Symmetrie genannt.

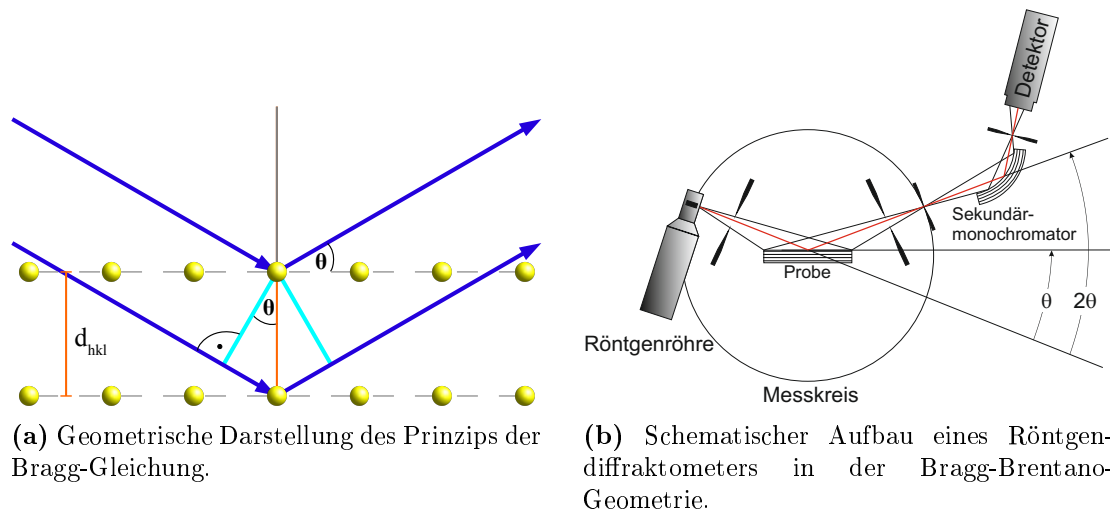


Abbildung 2.4: Messprinzip und Messaufbau eines Röntgendiffraktogramms.

Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ des einfallenden monochromatischen Röntgenstrahls (z. B. K_α von Kupfer) mit dem Abstand d_{hkl} der Netzebenen (hkl), dem Winkel θ des eintreffenden Strahles zur Netzebene und dem Grad n ($\in \mathbb{N}$) des von der Mitte aus gezählten Maximums des Beugungsbildes wird mit der *Bragg-Gleichung* beschrieben:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta). \quad (2.1)$$

⁷ engl.: X-ray diffraction = Röntgenbeugung

Die Diffraktogramme, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden mit einem *Siemens D5000* Zweikreisdiffraktometer am I. Physikalischen Institut der JLU aufgenommen. Das *D5000* ist in der *Bragg-Brentano-Geometrie* aufgebaut (siehe Abb. 2.4b) und verfügt über eine Kupferanode mit den Wellenlängen $\lambda_{\text{Cu}K\alpha_1} = 0,1540598 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Cu}K\alpha_2} = 0,1544426 \text{ nm}$. Die $\text{Cu}K\beta$ -Strahlung wird von einem Graphit-Sekundärmonochromator weitestgehend unterdrückt und ein NaI:Tl-Szintillator mit Photo-Sekundärelektronenvervielfacher dient als Detektor der gebeugten Strahlen.

Das *D5000* bietet außerdem die Möglichkeit Röntgenreflektometrie (XRR⁸) durchführen zu können. Diese Methode wird zur Schichtdicken- und Dichtebestimmung von dünnen Schichten benutzt.

Hierzu werden, im Gegensatz zur XRD, die Röntgenstrahlen in sehr flachen Winkeln ($0,2^\circ$ bis max. 2°) durch Kippen des Probenhalters auf die Probe gerichtet. Diese streifen die Oberfläche nur noch, werden also total reflektiert. Der Detektor wird entsprechend „Einfallswinkel = Ausfallswinkel“ mitgeführt. Zusätzlich ermöglicht ein senkrecht zur Probenoberfläche gerichteter Keil, dass nur Strahlung mit definiertem Winkel auf die Probe trifft. Die Periodizität der durch Interferenz zwischen Schichtoberseite und -unterseite entstehenden Intensitätsmaxima und -minima ist proportional zur Schichtdicke. Mit zunehmender Schichtdicke liegen diese Maxima und Minima enger beieinander und können kaum mehr voneinander unterschieden werden. Daher ist diese Methode nur auf Schichten mit einer Dicke bis zu 200 nm verlässlich anwendbar [28].

2.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM⁹) können Oberflächen abgetastet und atomare Kräfte gemessen werden. Es kommt dann zum Einsatz, wenn das optische Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen nicht mehr ausreicht.

Eine nanoskopisch kleine Nadel („Spitze“ idealerweise monoatomar), die an einer Blattfeder (Cantilever) befestigt ist, wird in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe geführt. Die Blattfeder wird dabei der Oberflächenstruktur der Probe entsprechend verbogen. Mit optischen Sensoren (z. B. Lasertriangulation mit Photodiode) werden diese Auslenkungen erfasst und mit Hilfe einer Software in ein Höhen-Tiefen-Bild umgerechnet (siehe Abb. 2.5).

Um empfindliche Oberflächen vor mechanischer Zerstörung durch das Abrastern zu schützen, ist es möglich, die Probenoberfläche im Nicht-Kontakt-Modus zu ver-

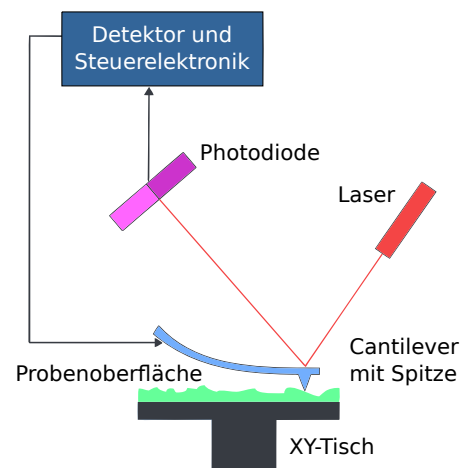


Abbildung 2.5: Darstellung eines AFM mit Lasertriangulation.

⁸ engl.: **X**-ray reflectometry = Röntgenreflektometrie

⁹ engl.: **A**tomic **F**orce **M**icroscope = Rasterkraftmikroskop

messen. Hierbei wird der Cantilever samt Spitze in Schwingung versetzt. Durch die Wechselwirkungskräfte zwischen den äußeren Hüllelektronen der Spitze und den Elektronen der Atome an der Probenoberfläche kommt es beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche zu einer Dämpfung der aufgeprägten Schwingung der Messspitze. Die Dämpfung ist somit repräsentativ für die Oberflächenstruktur und ein Maß für die auftretenden Kräfte.

Am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität wurden die gezeigten AFM-Aufnahmen erstellt. Hierzu wurde von der AG Schlettwein ein *AIST-NT SmartSPM 1000* Rasterkraftmikroskop zur Verfügung gestellt. Im vorliegenden Fall wurde dieses ausschließlich im Nicht-Kontakt-Modus betrieben. Das *SmartSPM 1000* ermöglicht Aufnahmen mit einer Rasterabmessung bis zu einer Größe von $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ und hat ein, laut Hersteller, Auflösungsvermögen von $< 0,1\ \text{nm}$ [29]. Für die Auswertung der Aufnahmen wurde die freie Auswertungs-Software *Gwyddion* (Version 2.31) verwendet.

2.2.4 Photolumineszenz-Spektroskopie

Für diese Dissertation stand ein eigenentwickelter Photolumineszenz(PL)-Spektroskopie-Aufbau bestehend aus Laser, He-Kryostat und einem Monochromator mit einem Photoelektronenvervielfacher als Detektor zur Verfügung. Mit diesem Aufbau ist es auch möglich temperaturabhängige Photolumineszenz-Messungen (1,5 K bis 300 K) durchzuführen. Ein Schema des Aufbaus ist in Abb. 2.6 zu sehen.

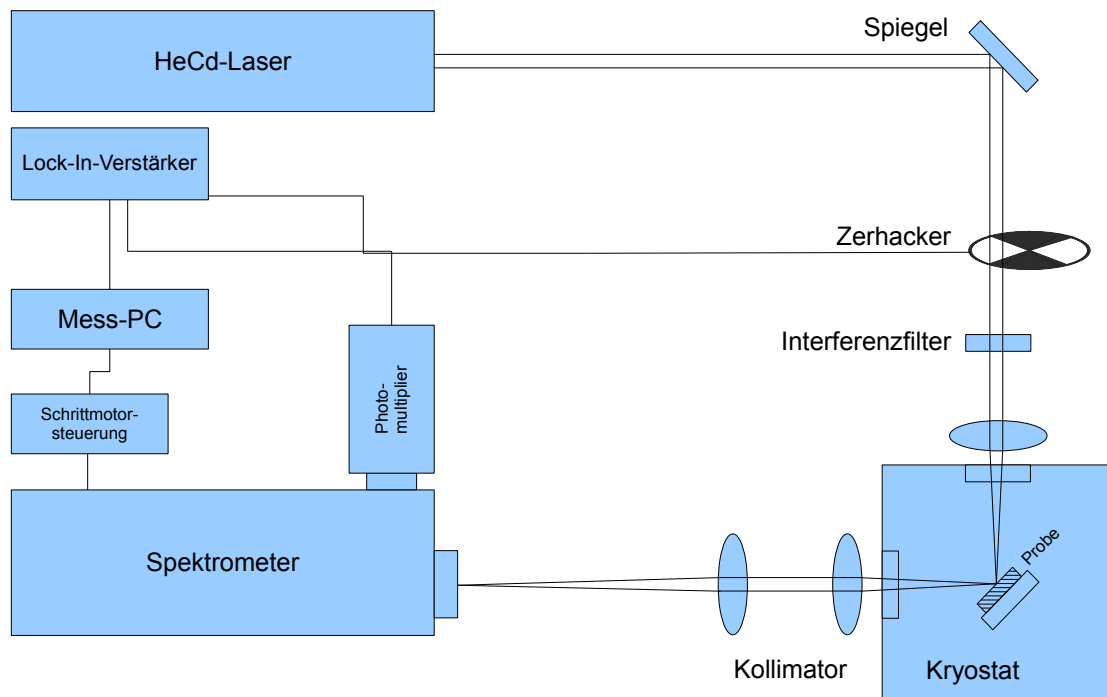


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des PL-Messplatzes.

Das anregende Laserlicht wird über justierbare Spiegel und Linsen auf die Probe im Kryostaten abgebildet. Mit der hier verwendeten Anordnung kann das Laserlicht auf bis zu 20 μm herunter fokussiert werden.

Der in diesem Teil des Strahlengangs befindliche mechanische Zerhacker unterbricht den Laserstrahl. Die unterbrechende Abfolge dient als Referenzfrequenz für eine phasempfindliche Detektion des Emissionslichtes durch einen Lock-In-Verstärker. Das Emissionslicht wird weiter durch ein Gitterspektrometer in seine spektralen Komponenten zerlegt und die Intensität wird über einen Photoelektronenvervielfacher registriert. Ein PC übernimmt die Steuerung der einzelnen Komponenten. Ihre Eigenschaften sind in der folgenden Liste genauer aufgeführt:

- *Omnichrom 3074* HeCd-(Dauerstrich-)Laser, unpolarisiert, mit den Wellenlängen 325 nm und 442 nm und einer Strahlleistung von max. 40 mW für 325 nm.
- *CryLaS FQSS266-Q* Nd:YAG-Laser (gepulst, Repetitionsrate 15 kHz, Pulsdauer 1 ns) mit den Wellenlängen 266 nm und 532 nm und einer Quasi-Dauerstrahlleistung für 266 nm von 12,7 mW.
- *HMS* Lichtzerhacker, Modell *SRS SR 540*, der bei Frequenzen zwischen 20 Hz und 3 KHz betrieben werden kann. Die Frequenz dient als Referenz für den Lock-In-Verstärker.
- *Oxford MD3* Helium-Badkryostat für einen Temperaturbereich von 1,5 K bis 300 K.
- *Oxford ITC502* Temperaturregler. Über diesen kann ein Temperatursensor und eine Heizung im Inneren des Kryostaten ausgelesen bzw. geregelt und somit die Temperatur der Probenkammer reguliert werden.
- Lock-In-Verstärker *EG & G 7260* mit dem die Verstärkung, die Phasenlage, die Empfindlichkeit und die Integrationszeit eingestellt werden kann. Üblicherweise wurde eine Integrationszeit zwischen 200 ms und 500 ms gewählt.
- Monochromator *Jobin-Yvon THR 1000* mit 1 m Brennweite, ausgestattet mit einem 2400 Linien/mm Gitter für eine Blaze-Wellenlänge von 330 nm. Bei einer Spaltbreite von 10 μm kann eine maximale Auflösung von 0,004 nm erreicht werden. Die für die Messungen typischen Spaltbreiten lagen bei 0,2 mm ($\Delta\lambda = 0,08$ nm, $\Delta E = 0,8$ meV bei 370 nm) bis 2,5 mm ($\Delta\lambda = 0,8$ nm, $\Delta E = 6,2$ meV bei 400 nm).
- Photoelektronenvervielfacher *Hamamatsu R375*, geeignet für den Wellenlängenbereich von 160 nm bis 850 nm mit einer maximalen Empfindlichkeit bei 420 nm. Im Messbereich von 300 nm bis 500 nm ist die Empfindlichkeit näherungsweise konstant; max. verwendete Betriebsspannung 1000 V.
- Diverse Linsen (Quarzglas, Suprasil II) mit 50 mm und 200 mm Brennweite, Interferenz- und Bandkantenfilter, Vakuumpumpen, Schrittmotor mit Schrittmotoransteuerung sowie ein Mess-PC mit GPIB¹⁰-Karte.

¹⁰ engl.: General Purpose Interface/Instrumentation Bus = standardisiertes Schnittstellensystem zur Anbindung von PCs an programmierbare Messgeräte.

- Apollo: Ein auf LabView basierendes Messprogramm, das eigens für die Anlage und Bedürfnisse der Nutzer abgestimmt programmiert wurde. Mit diesem Programm ist es unter anderem möglich, die Temperatur im Kryostaten über den *ITC502* zu regeln und somit automatisierte temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen durchzuführen.

Messparameter

Alle Proben wurden in einem Heliumbadkryostaten bei 4,2 K gemessen; temperaturabhängige Messungen (von 4,2 K bis 120 K) stellten die Ausnahme dar.

Aus Übersichtsgründen wurde in verschiedenen Intervallen mit unterschiedlichen Spaltbreiten, Schrittweiten und Integrationszeiten gemessen. Die Messintervalle wurden wie folgt gewählt:

- ZnO-Proben: 366-371 nm, 370-400 nm und 399-700 nm
- ZnS-Proben: 318-330 nm, 329-371 nm und 370-700 nm

Im bandkantennahen Bereich (das jeweils 1. Intervall) und im Bereich der tieferen Lumineszenzen (2. Intervall) von ZnO wurden die Spaltbreiten auf 0,1-1,5 mm und Schrittweiten von 0,001-0,02 nm und 0,1-0,2 nm eingestellt. Mit Spaltbreiten von 2-2,5 mm und einer Schrittweite von 0,5 nm wurde im Bereich bis 700 nm gemessen.

3 Grundlagen der Photolumineszenz

Die Photolumineszenz ist eine schnelle und einfache Methode, um Aussagen über die optischen Eigenschaften von Festkörpern, insbesondere von Isolatoren und Halbleitern, zu gewinnen. In der Halbleiterphysik wird versucht, durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen (Dotieren) die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters zu ändern. Da sich durch die Dotierung auch die Lumineszenzeigenschaften ändern, ist die Photolumineszenz zur Primärdiagnostik gut geeignet und erfordert keine weiteren Prozessschritte wie Kontaktierungen usw. Dies bedeutet, dass mit dieser Methode die Proben zerstörungsfrei untersucht werden können.

Damit die Photolumineszenz untersucht werden kann, müssen die Ladungsträger im Festkörper zunächst angeregt werden. Typischerweise wird dazu, wegen seiner hohen Anregungsdichte und Wellenlängenschärfe, ein Laser verwendet.

Die meist genutzte Anregungsmethode ist dabei die Überbandanregung, d. h. Elektronen werden aus Valenzbandzuständen in Leitungsbandzustände angehoben. Folglich müssen die anregenden Photonen eine Energie $h\nu$ bzw. $\hbar\omega$ haben, welche größer als die Bandlücke E_g des Halbleiters ist, damit Elektron-Loch-Paare erzeugt werden und rekombinieren können (3.1a).

3.1 Lumineszenzeigenschaften von Halbleitern

Nach der Anregung (Abb. 3.1a) gibt es verschiedene Arten von strahlenden Rekombinationen, wobei häufig Exzitonen gebildet werden. Dies sind kurzlebige Elektron-Loch-Paare, die durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Leitungsband-Elektron und einem Loch aus dem Valenzband gebildet werden. Exzitonen können frei oder an Störstellen im Festkörper gebunden sein. Abbildung 3.1 zeigt verschiedene in Halbleitern auftretende Rekombinationskanäle. Dies sind im Einzelnen:

- (b) Die Rekombination eines freien Exzitons.
- (c) Die Rekombination des Elektrons eines neutralen Donators mit einem Loch im Valenzband, ein sogenannter Donator-Band-Übergang (D^0h).
- (d) Die Rekombination eines Leitungsbandelektrons mit dem Loch eines neutralen Akzeptors, ein sogenannter Band-Akzeptor-Übergang (eA^0).

- (e)-(h) Die Rekombination eines störstelle gebundenen Exzitons mit folgenden möglichen Störstellen:
 - (e) Neutrale Donatoren: In diesem Fall wird von donator gebundenen Exzitonen gesprochen (D^0X).
 - (f) Neutrale Akzeptoren: In diesem Fall wird von akzeptor gebundenen Exzitonen gesprochen (A^0X).
 - (g) Einfach geladene Donatoren (D^+X).
 - (h) Einfach geladene Akzeptoren (A^-X)¹.
- (i) Die Rekombination des Elektrons eines neutralen Donators mit dem Loch eines neutralen Akzeptors, eine sogenannte Donator-Akzeptor-Paarrekombination, kurz DAP (D^0A^0).

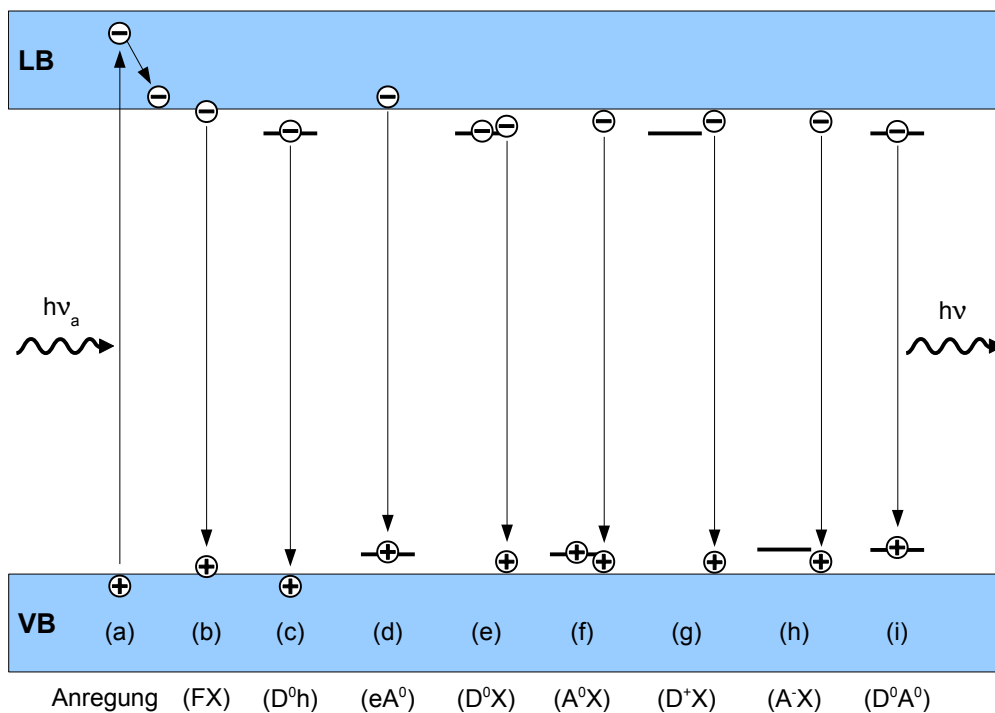


Abbildung 3.1: Verschiedene Rekombinationskanäle im Halbleiter; $h\nu_a$: Anregungsenergie, $h\nu$: Emissionsenergie.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Rekombinationen ausführlicher behandelt.

¹ Bemerkung: Die Bildung eines (A^-X)-Komplexes ist im Allgemeinen unwahrscheinlich, da ein (A^0X)-Komplex energetisch günstiger liegt, theoretisch aber möglich [30].

3.1.1 Das freie Exziton

Freie Exzitonen (FX) können sich frei im Kristall bewegen und kinetische Energie aufnehmen. Sie sind elektrisch neutral, d. h. sie können keine Nettoladung transportieren. Mathematisch können sie über die Schrödinger-Gleichung unter Verwendung der effektiven Massen von Elektron und Loch (m_e^* und m_h^*) beschrieben werden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} - E \right] \cdot \phi(\vec{r}_e - \vec{r}_h) = 0 \quad . \quad (3.1)$$

Diese Beschreibung des freien Exzitons ist analog zu der des Wasserstoffatoms (e^- , p). Mit Hilfe von

- relativem Abstand von e^- zu h : $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$,
- effektiver reduzierter Masse: $\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$,
- effektiver Gesamtmasse: $M^* = m_e^* + m_h^*$,
- Schwerpunktvektor: $\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{M^*}$,
- sowie Wellenvektor des Schwerpunktes: $\vec{K} = \frac{m_h^*}{M^*} \cdot \vec{k}_e - \frac{m_e^*}{M^*} \cdot \vec{k}_h$

kann Gleichung (3.1) in das Schwerpunktsystem transformiert werden:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M^*} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_e - r_h)} \right) \psi(R) \phi(r) = (E_R + E_r) \cdot \psi(R) \phi(r) \quad . \quad (3.2)$$

Daraus ergibt sich die Energiedispersion des freien Exzitons zu

$$E_{\text{FX}}(n, \vec{K}) = E_g - Ry^* \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M^*} \quad (3.3)$$

mit Ry^* der, von der Rydberg-Energie des Wasserstoffatoms abgeleiteten, effektiven Rydberg-Energie des freien Exzitons, letzten Endes der Bindungsenergie des freien Exzitons E_{FX} :

$$Ry^* = E_{\text{FX}} = 13,6 \text{ eV} \cdot \frac{\mu^*}{m_e^*} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \quad . \quad (3.4)$$

Der letzte Summand in Gleichung 3.3 beschreibt die kinetische Energie der Schwerpunktbewegung und somit die parabelartige Form der Dispersion. $E_{\text{FX}}(n, \vec{K})$ beschreibt also die diskreten, wasserstoffartigen Energiezustände des Exzitons im n -ten ($n \in \mathbb{N}$) angeregten Zustand. Eine Veranschaulichung der Übergänge für strahlende Rekombinationen des freien Exzitons sind im Energieniveauschema in Abbildung 3.2 skizziert, wobei $h\nu_n = E_{\text{FX}}(n, \vec{K})$ aus Gleichung 3.3 entspricht.

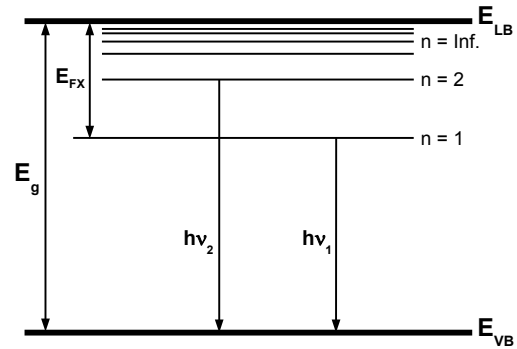


Abbildung 3.2: Einfaches Energieniveauschema für strahlende Rekombination des freien Exzitons. Eingezeichnet ist die Rekombination aus $n = 1, 2$ Zuständen [31].

Diskrete Energien lassen diskrete Linien im PL-Spektrum erwarten. In der Realität ist dies aber selten so: Die Linien sind meist verbreitert; dies kann beispielsweise durch Wechselwirkung mit akustischen Phononen hervorgerufen werden. Phononrepliken sind strahlende Übergänge, die einem vorhergehenden Null-Phonon-Übergang folgen. Sie entstehen durch die Erzeugung von einem oder mehreren Phononen während der Rekombination. Die Rekombinationsenergie ist dann um die Energie der Phononen reduziert (siehe Kapitel 3.1.6).

Exzitonen werden nicht zwangsweise durch direkte Übergänge gebildet. Sie können auch durch Anregungen außerhalb des Dispersionsminimums erzeugt werden. In diesem Fall wird gleichzeitig zur Absorption eines Photons ein Phonon emittiert. Mit Hilfe von Abbildung 3.3 lässt sich dieser Vorgang erklären:

Zunächst wird ein Exziton aus dem Grundzustand über das erste Anregungsniveau ($n = 1$) hinaus angeregt (1). Dieser Zustand ist metastabil, da sich das Exziton über seinem ersten aber noch unterhalb seines zweiten ($n = 2$) Anregungsniveau befindet. Das Exziton relaxiert, gemäß seiner Energiedispersion, auf das nächst tiefere Anregungsniveau unter Anregung eines Phonons herab (2). Von diesem Zustand aus relaxiert es weiter und induziert longitudinal optische Phononen (LO), bis es zuletzt, sofern die noch zu überwindende Energie kleiner als die eines LO ist, unter Emission eines transversal akustischen Phonons auf das erste Anregungsniveau relaxiert (3)-(4). Von dort aus fällt es in seinen Grundzustand zurück und emittiert dabei ein Photon der Energie $\hbar\omega$ (5). Die Energie eines LO beträgt meist einige zehn meV (siehe auch Tabellen 1.1 und 1.2), bspw. für ZnO 71,5 meV, für ZnS 42 meV und für GaN 92 meV [7].

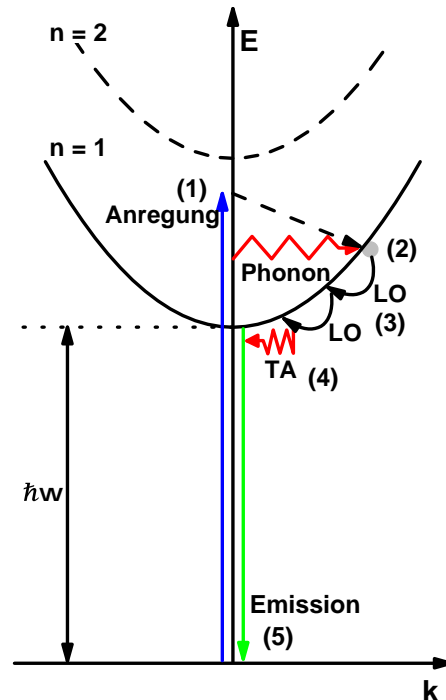


Abbildung 3.3: Anregung, Relaxation und Emission freier Exzitonen nach [31].

3.1.2 Das gebundene Exziton

Gebundene Exzitonen werden Exzitonen genannt, die an einer Störstelle lokalisiert sind. Unterschieden werden die gebundenen Exzitonen nach der Art der bindenden Störstelle, d. h. ganz allgemein ob es sich um einen ionisierten Donator bzw. Akzeptor, neutralen Donator bzw. Akzeptor, Donator-Akzeptor-Paare oder isoelektronische Störstellen handelt (siehe dazu Abb. 3.1). Die Bindung der Exzitonen in den ersten drei Fällen wird durch das wechselwirkende Coulomb-Potential zwischen Exziton und Störstelle verursacht (analog der H_2^+ - und H_2 -Moleküle). Für den Exziton-isoelektronische-Störstelle-Komplex gibt es kein molekülphysikalisches Analogon [32].

Exzitonen an ionisierten Störstellen

Im Falle eines an einen ionisierten Donator gebundenen Exzitons muss in der Schrödinger-Gleichung die Wechselwirkung zwischen Donator und Loch sowie Donator und Elektron berücksichtigt werden. Mit dem Donator im Ursprung des Koordinatensystems ergibt sich für den Hamilton-Operator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\Delta_h - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{r_{eh}} + \frac{1}{r_{De}} - \frac{1}{r_{Dh}} \right) . \quad (3.5)$$

In der Gleichung bedeutet m_e^* bzw. m_h^* die effektive Masse von Elektron bzw. Loch, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, sowie r_{eh} , r_{De} und r_{Dh} die Teilchenabstände wie sie in Abbildung 3.4 skizziert sind.

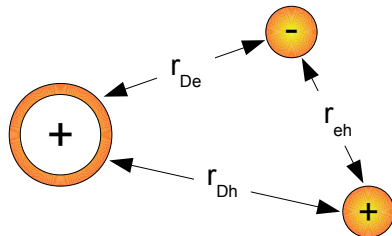


Abbildung 3.4: Schema eines an einer ionisierten Störstelle gebundenen Exzitons am Beispiel eines ionisierten Donators (Ring mit +).

Das Verhältnis der effektiven Massen von Elektron und Loch ($\sigma = \frac{m_e^*}{m_h^*}$) gibt einen Hinweis darauf, ob bestimmte Komplexe im Halbleiter stabil sind oder nicht.

Für (D^+X) gibt es folgende Fälle:

- $\sigma \rightarrow 0$: Gleichung 3.5 beschreibt einen gebundenen Zustand (analog zum H_2^+ -Molekül).
 - $\sigma > 0,4 \dots 1,4$: Dissoziation des (D^+X) -Komplexes in ein Exziton der Energie E_{FX} und einen Donator der Energie E_D .
 - $\sigma \gg 1$: Es liegt kein gebundener Zustand vor, da das „schwere“ Elektron die positive Ladung des Donators abschirmen kann. Folglich wirkt auf das „schwache“, weit vom Komplex entfernte Loch nur ein schwaches, kurzreichweitiges Potential, was zur Instabilität des Komplexes führt.
- $E(\sigma) < E_D + E_{FX}$: Das Exziton ist an einen ionisierten Donator gebunden.

Werden die Größen von Elektron und Loch vertauscht, so folgen analoge Ergebnisse für ein an einem ionisierten Akzeptor gebundenes Exziton (A^-X).

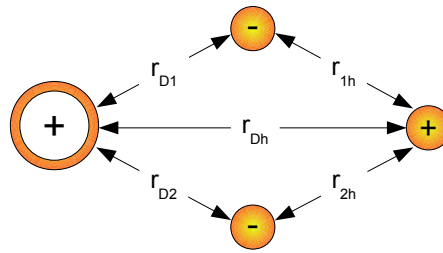
Exzitonen an neutralen Störstellen

Mit folgendem Hamilton-Operator $H(\sigma)$ wird ein Exziton, das an einem neutralen Donator gebunden ist, beschrieben:

$$H(\sigma) = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2 + \sigma\Delta_h) - \frac{1}{r_{D1}} - \frac{1}{r_{D2}} + \frac{1}{r_{Dh}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1h}} - \frac{1}{r_{2h}} . \quad (3.6)$$

Dabei entsprechen Δ_1 und Δ_2 den Laplace-Operatoren der Elektronen, Δ_h dem Laplace-Operator des Lochs und r_{ij} den Teilchenabständen gemäß Abbildung 3.5.

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines an eine neutrale Störstelle gebundenen Exzitons am Beispiel eines neutralen Donators.



Dies führt zu folgenden Ergebnissen:

$\sigma = 0$ liefert ein Analogon zum H_2^+ -Molekül und
 $\sigma \rightarrow \infty$ das $H_2^- - e^+$ Molekül-Analogon.

Der (D^0X)- bzw. (A^0X)-Komplex ist also für alle σ stabil.

Auch hier können durch das Vertauschen von Elektronen und Löchern die analogen Ergebnisse für den Exziton-neutraler-Akzeptor-Komplex beschrieben werden.

3.1.3 Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP)

Wenn in einem Halbleiter sowohl Donatoren als auch Akzeptoren vorhanden sind, dann kann ein Donatorelektron zum Akzeptor übergehen. Dabei wird Energie in Form eines Photons abgestrahlt:

$$h\nu(r) = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_{DA}} . \quad (3.7)$$

Wobei E_D und E_A dem Donator- bzw. Akzeptorniveau, also der Bindungsenergien von Donator bzw. Akzeptor entsprechen. Die Coulomb-Wechselwirkung von ionisiertem Donator mit ionisiertem Akzeptor wird mit dem letzten Term beschrieben. Der Donator-Akzeptor-Abstand r_{DA} ist für sehr reine Halbleiter eine diskrete Variable, folglich hat auch das DAP-Spektrum eine diskrete Struktur mit scharfen Linien.

Unter der Annahme, dass der mittlere Abstand zwischen Donator und Akzeptor nur durch die Majoritätsladungskonzentration bestimmt wird, kann in Gl. 3.7 r_{DA} durch

$\bar{r} = (\frac{4}{3}\pi N_M)^{-\frac{1}{3}}$ mit der Majoritätsladungskonzentration N_M ersetzt werden [33]. Damit ergibt sich für die mittlere Energie der Rekombinationsstrahlung

$$h\nu = E_g - E_A - E_D + \underbrace{\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}_{\alpha = 3 \cdot 10^{-5} \text{ meVcm für ZnO}} \cdot N_M^{\frac{1}{3}} . \quad (3.8)$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, aus der relativen Verschiebung einer DAP-Rekombination unterschiedlicher Proben auf die unterschiedliche Störstellenkonzentration zurückzuschließen.

Es sind zudem noch einige weitere Effekte zu beachten, die von den Gl. 3.7 und 3.8 nicht erfasst werden:

- Bei Proben mit sehr hohen Störstellenkonzentrationen findet keine weitere Verschiebung zu höheren Energien statt, da es nur eine durch das Gitter begrenzte Anzahl an nahen und nächsten Nachbarn gibt.
- Bei steigender Anregungsleistung werden die weit voneinander entfernten Paare abgesättigt, da diese eine relativ lange Lebensdauer haben. Daher rekombinieren mehr nahe Paare, was wiederum zu einer Verschiebung der DAP-Linie zu höheren Energien führt.
- Bei sehr hoher Anregungsleistung können auch die nahen Paare aufgrund ihrer Lebensdauer abgesättigt werden. Eine weitere Erhöhung der Anregungsleistung hat dann keine Veränderung der DAP-Lumineszenz zur Folge.
- Bei steigenden Temperaturen ist ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Energien zu erwarten, da, ebenfalls aufgrund der längeren Lebensdauer, die entfernten Paare häufiger vor der Rekombination ionisiert werden als die nahen Paare.

All diese Effekte können ausgenutzt werden, um einen DAP als solchen zu identifizieren.

3.1.4 Band-Akzeptor-Übergang

Neben der Eigenschaft eines neutralen Akzeptors, Elektronen aus dem Valenzband aufzunehmen und so dort Löcher zurückzulassen, kann dieser auch ein Leitungsbandelektron aufnehmen:



Dieser Übergang wird als (eA^0) bzw. Band-Akzeptor-Übergang bezeichnet. Die Energie der Rekombinationsstrahlung lässt sich berechnen durch

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} - E_A . \quad (3.10)$$

Die Energie hängt wegen der festen Werte der Bandlückenenergie E_g und der Akzeptorbindungsenergie E_A lediglich von der Energie des rekombinierenden Elektrons im Leitungsband ab. Unter der Annahme, dass die Rekombinationswahrscheinlichkeit nicht

von der Rekombinationsenergie abhängt, was für $\frac{\hbar\omega}{2m_e^*} \ll E_A$ eine erlaubte Näherung ist, ergibt sich die Intensitätsverteilung des Übergangs aus dem Produkt der Elektronenzustandsdichte im Leitungsband mit der Besetzungswahrscheinlichkeit, multipliziert mit einer Konstanten K :

$$I(\hbar\omega) = K \cdot p[E_c(\vec{k})] \cdot P[E_c(\vec{k})] . \quad (3.11)$$

Die Zustandsdichte im Leitungsband $p[E_c(\vec{k})]$ beträgt

$$p[E_c(\vec{k})] = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m_e^*{}^{\frac{3}{2}}}{\hbar^2} \sqrt{E_c(\vec{k}) - E_g} \quad (3.12)$$

und die Besetzungswahrscheinlichkeit $P[E_c(\vec{k})]$ ist eine Fermi-Dirac-Verteilung:

$$P[E_c(\vec{k})] = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_c(\vec{k}) - E_g}{k_B T}} . \quad (3.13)$$

Da die Elektronen durch Laseranregung ins Leitungsband angehoben werden und dort an der Leitungsbandkante thermalisieren, entspricht die Leitungsbandkante $(E_c(\vec{k}) - E_g)$ der Energieuntergrenze.

Somit entspricht die Intensitätsverteilung des Band-Akzeptor-Übergangs:

$$\begin{aligned} I(\hbar\omega) &= K \cdot p[E_c(\vec{k})] \cdot P[E_c(\vec{k})] \\ &= I_0 \cdot \sqrt{E_c(\vec{k}) - E_g} \cdot \frac{1}{1 + \exp \frac{E_c(\vec{k}) - E_g}{k_B T}} \\ &= I_0 \cdot \sqrt{\hbar\omega + E_A - E_g} \cdot \frac{1}{1 + \exp \frac{\hbar\omega + E_A - E_g}{k_B T}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\text{mit } E_c(\vec{k}) = \hbar\omega + E_A .$$

Um die Position des Maximums zu bestimmen, muss Gl. 3.14 differenziert werden. Demnach gilt für das Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur die Gleichung

$$\frac{\exp \frac{\hbar\omega + E_A - E_g}{k_B T}}{1 + \exp \frac{\hbar\omega + E_A - E_g}{k_B T}} \cdot (\hbar\omega + E_A - E_g) = \frac{1}{2} k_B T . \quad (3.15)$$

Diese Gleichung lässt sich nicht exakt lösen, allerdings können die beiden Grenzfälle $\hbar\omega + E_A - E_g \gg k_B T$ und $\hbar\omega + E_A - E_g \ll k_B T$ untersucht werden. Es ergibt sich:

$$\hbar\omega + E_A - E_g \gg k_B T \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega + E_A - E_g = \frac{1}{2} k_B T , \quad (3.16)$$

$$\hbar\omega + E_A - E_g \ll k_B T \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega + E_A - E_g = k_B T . \quad (3.17)$$

In Photolumineszenzexperimenten sind daher, beschränkt auf tiefe Temperaturen, die folgenden Effekte wichtig:

- Der Band-Akzeptor-Übergang hat einen steilen Abfall zu niedrigen Energien und einen flachen zu hohen Energien.
- Zur niederenergetischen Seite hat der Übergang eine feste Grenze.
- Mit steigender Temperatur verbreitert sich die Linie zu höheren Energien, das Maximum verschiebt sich ebenfalls zu höheren Energien. Dabei ist allerdings die gleichzeitige Verschiebung der Bandlücke zu niedrigeren Energien zu beachten.
- Eine Intensitätserhöhung des Band-Akzeptors, wie es Simulationen erwarten lassen, findet im Allgemeinen nicht statt, da die Zahl der Elektronen im Leitungsband, welche für Rekombinationen zur Verfügung stehen, nicht durch die Temperatur, sondern durch die Anregungsleistung des Lasers bestimmt wird.

3.1.5 Der Donator-Band-Übergang

Beim Donator-Band-Übergang rekombiniert ein Elektron eines neutralen Donators mit einem freien Loch des Valenzbandes.

Die beim Band-Akzeptor-Übergang gemachten Überlegungen gelten analog auch beim Donator-Band-Übergang. Form und Verhalten des Übergangs sind identisch, es gibt kaum eine Möglichkeit, beide Übergänge durch Photolumineszenzuntersuchungen voneinander zu unterscheiden. Dazu müssen Vergleiche mit elektrischen Messungen herangezogen werden. Es ist jedoch eine Abschätzung möglich, welcher der beiden Übergänge bevorzugt auftritt. Es gilt für $k = 0$ [34]:

$$\frac{1}{\tau_{De}} = K \cdot \frac{n_D}{(m_e E_D)^{\frac{3}{2}}}, \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{\tau_{eA}} = K \cdot \frac{p_A}{(m_h E_A)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.19)$$

$$\text{mit } K = 64\sqrt{2}\pi\vec{n} \cdot \frac{q^2\hbar^2\omega|\overline{P_{vc}}|^2}{c^3m^2}.$$

Dabei ist $|\overline{P_{vc}}|$ das gemittelte Interband-Matrixelement des Impulsoperators. Für ZnO ($m_e = 0,28 \cdot m_0$, $E_D = 60 \text{ meV}$, $m_h = 0,59 \cdot m_0$, $E_A = 180 \text{ meV}$) ergibt sich für die beiden Wahrscheinlichkeiten

$$\frac{1}{n_D \tau_{De}} \approx 16 \cdot \frac{1}{p_A \tau_{eA}} \quad (3.20)$$

Der Donator-Band-Übergang ist somit bei gleicher Störstellenkonzentration wahrscheinlicher als der Band-Akzeptor-Übergang. Zusätzliche Hinweise können z. B. aus der energetischen Position der Rekombination gewonnen werden, da im Allgemeinen Donatoren eine geringere Bindungsenergie als Akzeptoren aufweisen.

3.1.6 Die Phononenkopplung

Wie bereits in der Einführung dieses Kapitels erwähnt, können bei jedem optischen Übergang ein oder mehrere Phononen erzeugt werden. Die Energie der Rekombinationsstrahlung reduziert sich dabei um den Energiebetrag der erzeugten Phononen:

$$h\nu = E_{\text{ZPL}} - m \cdot E_{\text{LO}} - n \cdot E_{\text{TO}} \quad . \quad (3.21)$$

Dabei ist m die Anzahl der entstandenen longitudinal-optischen (LO) Phononen, E_{LO} die Energie eines LO-Phonons, n die Anzahl der entstandenen transversal optischen (TO) Phononen und E_{TO} die Energie eines TO-Phonons. Die Erzeugung von Phononen ist ein statistischer Prozess, daher sind grundsätzlich bei jedem Übergang sowohl die Null-Phonon-Linie (ZPL²) für $m = n = 0$ und die diversen Übergänge für verschiedene m und n vorhanden. Die Kopplung an TO-Phononen ist häufig so schwach, dass keine solchen Repliken beobachtet werden können. Auf der anderen Seite kann auch die Phononenkopplung an LO-Phononen so schwach oder stark sein, dass fast keine Phononrepliken oder aber keine Null-Phonon-Linie mehr beobachtet werden können.

Diese Kopplung wird beschrieben durch den *Huang-Rhys-Faktor* S . Für die Intensität bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$ K) ergibt sich eine Poissonverteilung [14, 35]:

$$I = I_0 \cdot \frac{S^n}{n!} \cdot e^{-S} \quad . \quad (3.22)$$

Daraus folgt:

- Die Intensität im Zentrum der Verteilung ist $I_0 \cdot e^{-S}$. Bei stärkerer Phononenkopplung ist das Intensitätsmaximum somit kleiner.
- Für $S < 1$ dominiert die Null-Phonon-Linie, für $S > 6$ ist sie fast verschwunden und für $S > 10$ ist die Summe der Phononrepliken eine Gaußverteilung.

In Abb. 3.6 sind einige Beispiele für unterschiedlich starke Phononenkopplungen dargestellt.

Nach Hopfield gibt es eine Näherungsformel für den *Huang-Rhys-Faktor* [36]:

$$S = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}E_{\text{LO}}} \cdot \frac{e^2}{|\vec{r}|} \cdot \left[\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right] \quad . \quad (3.23)$$

Dabei ist $\epsilon(\infty)$ die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante und $\epsilon(0)$ die statische Dielektrizitätskonstante. Mit dem Wasserstoffmodell lässt sich der Radius $|\vec{r}|$, mit dem das eingefangene Elektron oder Loch an die Störstelle gebunden wird, abschätzen:

$$E_{\text{B}} = \frac{1}{8\pi\epsilon(\infty)\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{|\vec{r}|} \quad . \quad (3.24)$$

Damit wird Gl. 3.23 zu

$$S = \frac{2}{\sqrt{2\pi}E_{\text{LO}}} \cdot \left[1 - \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)} \right] \cdot E_{\text{B}} \quad . \quad (3.25)$$

² engl.: zero-phonon-line = Null-Phonon-Linie

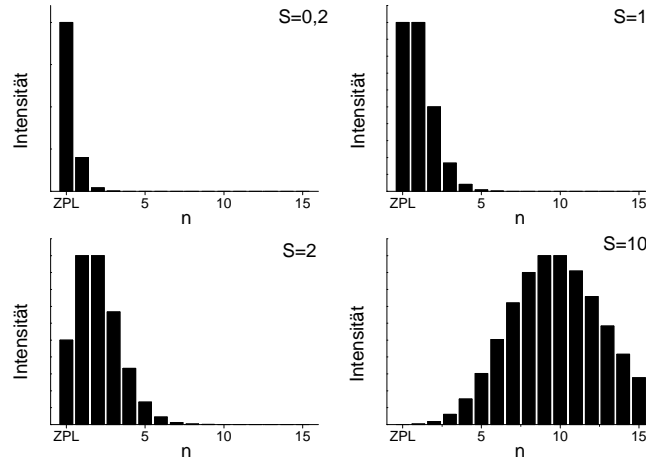


Abbildung 3.6: Linienform des optischen Übergangs für verschiedene Kopplungsparameter S

Somit hängt die Stärke der Phononenkopplung nur noch von der Bindungsenergie der Störstelle (E_B) ab. Je größer diese ist, desto stärker ist die Phononenkopplung des untersuchten Materials und desto schwieriger ist es die Phononreplikn einzeln betrachten zu können.

Für hexagonales ZnO und kubisches ZnS gilt:

hexagonales ZnO	kubisches ZnS
$E_{LO} = 71,5 \text{ meV}$	$E_{LO} = 42 \text{ meV}$
$\epsilon(\infty) = 3,717$	$\epsilon(\infty) = 5,7$
$\epsilon(0) = 8,105$	$\epsilon(0) = 8,9$
$\Rightarrow S = E_B \cdot 6,042 \text{ eV}^{-1}$	$\Rightarrow S = E_B \cdot 6,831 \text{ eV}^{-1}$

Folglich ist, bei ähnelnden Störstellenbindungsenergien, für ZnO und ZnS eine ähnlich starke Phononenkopplung zu erwarten.

3.1.7 Polaritonen

Der Nachweis gebundener Elektron-Loch-Zustände durch Licht ist ein Wechselwirkungsprozess zwischen dem Exziton und dem Photon, bei dem das elektromagnetische Feld in der theoretischen Behandlung nicht mehr als kleine Störung gesehen werden kann, sondern bei dem vielmehr neue Quasiteilchen entstehen, die teils exzitonische und teils photonische Eigenschaften haben; sie werden *exzitonische Polaritonen* genannt. Diese Wechselwirkung kann bei speziellen, besonders reinen Proben als Aufspaltung der exzitonischen Rekombinationen beobachtet werden [37]. Für die Beschreibung dieser Wechselwirkung wird von der sogenannten Polaritonen-Gleichung und einem quadratischen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex n , der Frequenz ω und dem Wellenvektor \mathbf{k} ausgegangen ($c =$ Vakuumlichtgeschwindigkeit) [38, 39].

Von der Beziehung des Brechungsindex

$$n^2 = \epsilon(\omega) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \epsilon_b \times \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (3.26)$$

ausgehend (ϵ_b : Hintergrunddielektrizitätskonstante, $\omega_{L,T}$: longitudinale bzw. transversale Frequenz), kann die Polarisierbarkeit eines Mediums für einen einzelnen Lorentz-Oszillator, der die Frequenz ω_0 hat, berechnet werden.

Für das exzitoniche Polariton ergeben sich eine longitudinale und zwei transversale Frequenzen $\omega_L, \omega_{T_{1,2}}$:

$$\omega_L^2 = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{\omega_P}{\omega_0} \right)^2 \right) + \frac{\hbar k^2}{M^*} \omega_0, \quad (3.27)$$

$$\omega_{T_{1,2}}^2 = \frac{c^2 k^2 + \omega_P^2 + \omega_0^2 + \frac{\hbar k^2}{M^*} \omega_0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega} \quad (3.28)$$

$$\text{mit } \Omega = \left(c^2 k^2 + \omega_\mu^2 + \omega_0^2 + \omega_P^2 + \frac{\hbar k^2}{M^*} \omega_0 \right)^2 - 4c^2 k^2 \left(\omega_0^2 + \frac{\hbar k^2}{M^*} \omega_0 \right).$$

Daraus ist zu erkennen, dass sich die Dispersionskurve der neuen Quasiteilchen, den Polaritonen, aus drei Ästen zusammensetzt (siehe Abb. 3.7) – zwei transversalen ($T_{1,2}$) und einem longitudinalen (L). Für kleine k und kleine ω verhält sich das Polariton wie Licht im Medium der Brechzahl $n = 0$; für kleine k und große ω wie Licht im Vakuum und für große k wie ein Exziton; im Zwischenbereich ist eine Unterscheidung nicht möglich.

Durch diese Betrachtungen wird das freie Exziton über den Brechungsindex n mit der Polarisierbarkeit des Mediums verknüpft. Für Energien nahe der Bandkante des Materials kann der Brechungsindex stark variieren, woraus sich eine k -Abhängigkeit der Exzitonemissionsenergie ergibt (siehe Kapitel 4.3).

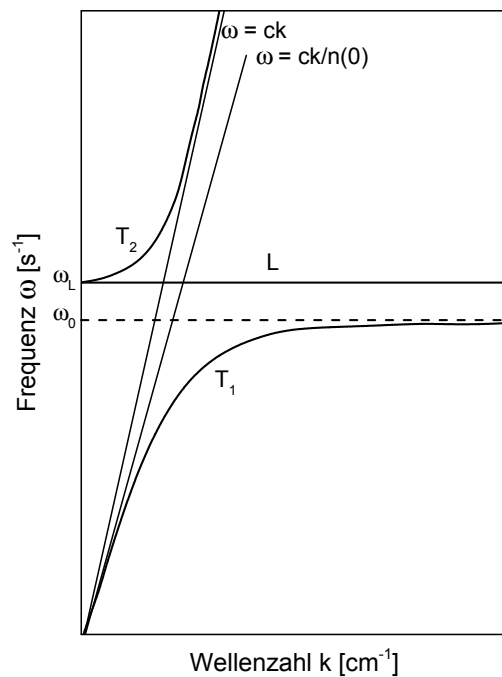


Abbildung 3.7: Normale Polaritonen-Dispersion.

3.2 Lumineszenzen in ZnO

Die Zuordnung der chemischen Identität³ der PL-Linien in ZnO ist trotz jahrelanger Forschung noch nicht abgeschlossen. So konnten bisher nur die flachen Donatoren (D) H, Al, Ga, In und Li einzelnen Linien zugeordnet werden. Dies wurde durch gezielte Implantation der Elemente in ZnO-Substrate möglich gemacht. Die Zuordnung weiterer Elemente ist äußerst schwierig, da die zur Zeit auf dem Markt erhältlichen Substrate große Verunreinigungen (10^{17} cm^{-3}) aufweisen (siehe z. B. [40, 41]).

Ideales ZnO ist, wie aus seiner chemischen Formel ableitbar, nicht leitend. Real betrachtet liegt ZnO aber n-leitend vor. Dies hat den Vorteil, dass es keiner Dotierung bedarf um es elektrisch leitend herstellen zu können. Aufgrund der Tatsache, dass zinkreiche ZnO-Proben eine hohe n-Leitfähigkeit haben, wird vermutet, dass Zink im Zwischengitter (Zn_i) als flache Donatoren wirkt und somit die Ursache für die intrinsische n-Leitung von ZnO ist [42, 43]. Es wird aber auch davon ausgegangen, dass durch ein Angebot von Wasserstoff (H) bei der Kristallzucht, insbesondere beim hydrothermalen Wachstumsprozess aus LiOH und KOH, der Wasserstoff als flacher Donator eingebaut wird und für die n-Leitung im ZnO verantwortlich ist.

Eine natürliche n-Leitung kann aber auch durch gezieltes Dotieren verbessert, passiviert oder sogar in eine p-Leitung umgewandelt werden. Erfolgreiche n-Dotierungen von ZnO konnten bislang mit Al, Ga und In der Gruppe III und mit F, Cl, und Br der Gruppe VII, sowie mit Wasserstoff (H) erzielt werden. Hierbei werden die Elemente der Gruppe III im ZnO-Kristall auf einen Zinkplatz (X_{Zn}) und die der Gruppe VII auf einen Sauerstoffplatz (X_{O}) im Kristallgitter eingebaut. Im Allgemeinen wirkt sich die Dotierung eines Halbleiters auf die exzitonischen Rekombinationslinien aus. So ist es möglich, anhand der Veränderung der Emissionslinien auf die chemische Identität zurückzuschließen. In ZnO wurden die Exzitonlinien I_4 , $I_{5/6}$, I_8 und I_9 den flachen Donatoren H, Al, Ga, und In zugeordnet [9, 44–47]. Weiterhin konnte Rodina durch magnetooptische Messungen die Vermutung, dass die PL-Linien I_2 und I_3 durch an ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen erzeugt werden, bestätigen [10]. Für die ebenfalls ionisierten Donatoren zugeprochenen PL-Linien I_0 und I_1 ist bis heute noch keine experimentelle Bestätigung erbracht worden. Eine Übersicht über die bekannten exzitonischen Rekombinationen in ZnO bietet Tabelle 3.1.

Die p-Dotierung von ZnO hat sich im Laufe der Geschichte des ZnO als weitaus schwieriger herausgestellt als zunächst angenommen. Die Alkalimetalle Li, Na und K erscheinen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration am geeignetsten für die Bildung von Akzeptoren in ZnO. Als Akzeptoren werden Li und Na auf einem Zinkplatz im Kristallgitter eingebaut, während sie im Zwischengitter als Donator wirken. Diese Eigenschaft macht eine p-Dotierung mittels Li unmöglich, da $\text{Li}_{\text{Zn}}(\text{Na}_{\text{Zn}})$ -Akzeptoren teilweise von $\text{Li}_i(\text{Na}_i)$ -Donatoren kompensiert werden [49–51]. Hinzu kommt, dass die Gruppe I-Akzeptoren in ZnO in der Regel tiefe Akzeptoren sind, d. h. ihre Ionisierungsenergie beträgt mehrere

³ Dies bedeutet, dass das Auftreten einer Rekombinationslinie auf eine bestimmte Verunreinigung durch eines der chemischen Elemente zurückgeführt werden kann.

(D^+X_A) und (D^0X_B)		(D^0X_A) und Unbekannte					
Linie	Position [eV]	Linie	Störstelle	Position [eV]	Linie	Störstelle	Position [eV]
I_0^{**}	3,3733	I_{3a}	Zn	3,366	I_{6b}	Al?	3,3604
I_0^*	3,3728	X_4		3,3639	I_{6c}		3,3602
I_0	3,3725	X_3		3,3636	I_7		3,36
I_{0a}	3,372	I_4	H	3,3628	I_8	Ga	3,3598
I_1	3,3718	I_{4b}		3,3621	?		3,3595
I_{1a}	3,3679	X_2		3,3621	I_{8a}		3,3592
I_2	3,3674	X_1		3,3618	?		3,358
I_3	3,3665	?		3,3615	?		3,3578
I_4^B	3,3669	I_5		3,3614	?		3,3574
I_6^B	3,3652	I_{5a}	Cl?	3,3611	I_9	In	3,3567
I_7^B	3,3645	?		3,3609	I_{10}		3,3531
I_9^B	3,3611	I_6	Al	3,3608	I_{11}		3,3484
		I_{6a}	Al	3,3606	I_{12}		3,3463

Tabelle 3.1: Bekannte exzitonische Lumineszenzen von ZnO nach Referenz [48]. Fragezeichen stehen für in die Nomenklatur nicht einzuordnende, beobachtete Rekombinationslinien. Der tiefgestellte Index an X gibt an, ob es sich um einen exzitonischen Übergang im Energiebereich des A- oder des B-Valenzbandes handelt.

hundert meV (Li: 800 meV und Na: 600 meV, in [52] mittels ESR bestimmt) und infolge dessen ist eine p-Leitung bei Raumtemperatur ($k_B T_{RT} = 25$ meV) unmöglich. Es gibt Hinweise darauf, dass Li und Na die Lumineszenzbande bei 2,18 eV (570 nm) beeinflussen [3].

Eine Alternative zu den Alkalimetallen stellt die Stickstoffgruppe (N, P, As) dar. Diese potentiellen Akzeptoren werden während der Deposition auf dem Gitterplatz des Sauerstoffatoms in das ZnO-Kristallgitter eingebaut. Aus dieser Gruppe gilt Stickstoff seit Jahren als am vielversprechendsten für die p-Dotierung. Eingehende Untersuchungen führten zu dem Erkenntnis, dass Stickstoff einen flachen Akzeptor mit einer Bindungsenergie von ca. 160 meV im ZnO bildet [9]. Es stellte sich zudem heraus, dass der im epitaktischen Prozess angebotene Stickstoff atomar vorliegen muss (z. B. N-Plasma), was allerdings die Komplexbildung begünstigt und es kommt, wie es schon von ZnO:Li bekannt ist, zu einer Kompensation der N-Akzeptoren durch diese Komplexe (z. B. NH_3) oder durch andere Defekte im Kristallgitter (wie interstitiales Zn (Zn_i)). Hinzu kommt, dass die Löcherkonzentration durch die N-Akzeptoren maßgeblich von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen (V_O^4) abhängt, d. h. dass die Löcherkonzentration um Größenordnungen unterhalb der Dotierkonzentration des Stickstoffs liegt. Nur ein geringer Anteil der eingebauten N-Atome übernimmt somit die Aufgabe des erforderlichen flachen Akzeptors, während der größere Teil Komplexe oder andere Defekte im Kristall bildet. Dies führte dazu, dass bisher kein reproduzierbar p-leitendes ZnO(:N) hergestellt wurde.

⁴ engl.: vacancy = Leerstelle, Lücke

Überlegungen, dass mit einer Kodotierung von Sauerstoff, mittels NO oder NO₂, die Kompensation der N-Akzeptoren durch Donatoren vermieden werden könnte, führten auch zu keinen positiven Ergebnissen [53]. Erst die Verwendung von Ammoniak (NH₃) wirkte sich positiv auf die Herstellung von p-leitendem ZnO aus [22].

In den PL-Spektren von ZnO:N findet sich oft eine Rekombination bei 3,24 eV [9, 22, 54, 55]. Diese Bande besteht zumeist aus der Null-Phononen-Linie (ZPL) und ein bis zwei, in seltenen Fällen auch mehrerer, longitudinaler Phononen (LO) im Abstand von 72 meV.

Das Auftreten von tiefen Lumineszenzbanden (zwischen 2,48 eV und 2,14 eV) im PL-Spektrum solcher Proben wird auf Komplexbildungen zurückgeführt.

3.3 Exzitonische Rekombinationen von ZnS

Im Gegensatz zu ZnO gab es in den letzten Jahren nur eine übersichtliche Anzahl von Veröffentlichungen über die exzitonischen Rekombinationen in ZnS. Im Folgenden wurden diese chronologisch und in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Wie beim ZnO lag auch beim ZnS der Schwerpunkt der Untersuchungen bei der Identifizierung der für die gebundenen Exzitonen verantwortlichen Verunreinigungen und Dotierstoffe.

Obwohl 1940 durch Kröger bereits die ersten Messungen im Bandkantenbereich (Exzitonen) an ZnS erfolgten, wurden in den folgenden Jahren nur wenige Untersuchungen an ZnS durchgeführt. Erst in den 1980er Jahren stieg das Interesse an der Charakterisierung von ZnS aufgrund der Nachfrage nach Materialien, die im blauen bis in den ultravioletten Wellenlängenbereich emittieren, wieder an [56, 57].

1967 beobachteten Voronov und Gross an hexagonalem ZnS bei $T = 4,2$ K in Absorption und Lumineszenz Linien der freien und gebundenen Exzitonen [58, 59]. Vier der aufgetretenen Linien interpretierten sie als gebundene Exzitonen und ordneten je zwei der gefundenen Linien dem A-Exziton (I_{1A} und I_{2A}) bzw. dem B-Exziton (I_{1B} und I_{2B}) zu. Weiterhin wurde das I_1 -Linienpaar einem neutralen Akzeptor und das I_2 -Linienpaar einem neutralen Donator zugeordnet.

1977 folgten dann Messungen von Hoshina und Kawai. Diese untersuchten verschiedenartig dotierte ZnS-Kristalle auf ihre Exzitonenstruktur. Dabei fanden sie heraus, dass eine Dotierung mit Mn isoelektronische Störstellen im ZnS bildet, welche wiederum intrinsische Exzitonen binden können. Dotierungen mit Donator-Akzeptor-Paaren (Cu, Al), (Ag, Al) oder (Au, Al) zeigten im Lumineszenzspektrum drei Emissionsbanden. Die energetisch höchste ordneten sie der von der Al-Dotierung stammenden, selbstaktivierten (SA) Lumineszenz zu, die energetisch tiefste Lumineszenz entsprechend der Donator-Akzeptor-Paarrekombination (DAP) der Dotierstoffe. Weiterhin ordneten sie den Ag-, Au- bzw. Cu-Störstellen die im grünen und blauen Spektralbereich liegenden Banden zu [57].

Das Interesse an der ZnS-Charakterisierung wuchs 1988 wieder mit Kawakami und Taguchi. Sie führten Messungen an mit Na- oder I-dotierten, auf GaAs abgeschiedenen ZnS-Schichten durch.

Im Na-dotierten ZnS fanden sie Lumineszenzen bei 3,790 eV, 3,782 eV, 3,766 eV und 3,741 eV (4,2 K), die sie mit I_2 , I_1^α , I_1^β , I_1^γ bezeichneten. I_1^β und I_1^γ interpretierten sie als 1-LO-Phononreplik (erstes longitudinales Phonon), die um 42 meV vom Nebenband separiert ist. I_1^α schrieben sie einem an einen Na-Akzeptor (A_{Na}) gebundenen Exziton zu. In den mit I-dotierten Proben fiel auf, dass sich mit steigender Jodkonzentration die Linienbreite der in allen Spektren, egal ob dotiert oder undotiert, auftretenden Lumineszenzlinie I_2 verbreitert. I_2 wurde einem an einen neutralen Donator gebundenes Exziton (D^0X) zugeordnet. Das freie Exziton der I-dotierten Proben fanden sie bei 3,801 eV, womit sie das Ergebnis von Taguchi aus 1984 [60] bestätigten. Außerdem vermuteten sie hinter der 3,681 eV Lumineszenz eine Überlagerung der Null-Phonon-Linie (3,666 eV) und der 1-LO-Phononreplik (3,734 eV). Mit Hilfe von zeitaufgelösten PL-Messungen der Lumineszenzen 3,641 eV (DAP) und 3,666 eV (ZPL⁵) bestätigten sie deren Zuordnung [61].

Im Folgejahr veröffentlichten Kitagawa et al. ihre Messungen an Al-dotiertem ZnS auf ZnS-Einkristallen. Die bei 77 K aufgenommenen Spektren zeigten eine exzitonische Lumineszenz im Bereich von 3,784 eV, während diese Lumineszenz bei undotiertem ZnS nicht auftrat. Sie stellten fest, dass mit steigender Al-Konzentration die Halbwertsbreite (FWHM⁶) dieser Linie größer wird und dass es zu einer Intensitätsverschiebung der Lumineszenzen (2,85 eV und 2,55 eV) im sichtbaren Spektralbereich kommt. Diesen Linien ordneten sie die selbstaktivierten (SA) Al-Zentren (Al-Defektkomplexe) zu. Es wird vermutet, dass Al auf dem Gitterplatz von Zn eingebaut wird [62].

Die bei Messungen im Temperaturbereich von 4,2 K an Volumenmaterial auftretende Lumineszenz 3,783 eV schrieb Taguchi 1990 einem durch Na verursachten Band-Akzeptor-Übergang (eA^0) zu [63]. Außerdem wurde an den Na-dotierten ZnS-Volumenkristallen und epitaktisch abgeschiedenen ZnS-Dünnschichtfilmen eine LO-Phononreplik der Bandkante im Bereich von 3,67 eV gemessen, die einen (eA^0) und einen DAP einschließt. Des Weiteren interpretierte Taguchi die 3,781 eV-Lumineszenz an den epitaktischen Schichten als Folge eines (A_{Na}^0X). Er beschrieb auch, dass die 3,765 eV-Linie der epitaktischen Schicht und die 3,77 eV-Linie des Volumenmaterials vom gleichen akzeptorgebundenen Exziton stammen. Die PL-Spektren der undotierten ZnS-Schichten zeigten (D^0X)-Lumineszenzen bei 3,789 eV und eine Bandkantenemission bei 3,67 eV (eA_{Na}^0) [60, 63].

Um die Lumineszenzen in ZnS charakterisieren zu können, implantierten Yodo und Tanaka Li^+ -Ionen in ZnS/GaAs. Sie stellten zunächst an undotierten Proben fest, dass die Lumineszenz 3,802 eV durch ein freies Exziton oder einen (D^0h)-Komplex und 3,707 eV durch eine (eA^0)-Rekombination verursacht werden kann. Außerdem trat eine DAP-Emission bei 3,627 eV, 3,594 eV und 3,541 eV auf, die nur bei Li^+ -dotierten Proben zu sehen war. Dafür verantwortlich erklärten sie das Li-Akzeptorniveau. Yodo und Tanaka benannten die 3,789 eV-Emission mit $I_1(Li)$. Sie folgerten, dass Li im ZnS ein flacher Akzeptor ist [64].

⁵ Von den Autoren als 0-LO benannt.

⁶ engl.: Full Width at Half Maximum = Halbwertsbreite

Lumineszenzspektren von Abounadi an durch Epitaxieverfahren abgeschiedenen ZnS-Schichten zeigten Lumineszenzen bei 3,7983 eV, 3,7953 eV und 3,7892 eV (I_2) [65]. Diese wurden dem schweren-Loch-Exziton (X_{hh}^7), dem leichten-Loch-Exziton (X_{lh}^8) und einem (D^0X) zugeschrieben. Letzteres beobachteten bereits Kawakami und Taguchi an Na- bzw. I-dotiertem ZnS [61]. Daraus schloss Abounadi, dass diese Lumineszenz nicht wie zunächst angenommen nur natürlichen Ursprungs ist, sondern auch von Verunreinigungen beeinflusst wird. Die bereits einem neutralen Akzeptor zugeordnete Linie I_1 (3,7412 eV) trat ebenfalls auf.

In Li-dotiertem ZnS/GaAs ordneten Yoneta et al. der Lumineszenz bei 3,801 eV das freie Exziton (FX) und jener bei 3,790 eV das donatorgebundene Exziton zu (I_2) [66]. Außerdem stellten Yoneta et al. fest, dass mit zunehmender Li-Reservoirtemperatur I_1 (3,7846 eV), begleitet von LO-Repliken, das Spektrum dominiert (siehe Tabelle 3.2). Ein DAP mit 3,620 eV für die ZPL_{DAP} und die Lumineszenz eines freien akzeptorgebundenen Elektrons (eA^0) bei 3,640 eV für die ZPL_{eA^0} traten ebenfalls auf. Yoneta konnte anhand seiner Messungen die Bindungsenergie des Li-Akzeptors auf 200 meV bestimmen.

1996 folgten Messungen von Summers bei 10 K sowohl an ZnS/GaAs als auch an ZnS/CaF/Si. Im Spektrum von ZnS/GaAs konnte das freie Exziton (FX_1) bei 3,798 eV und in dessen Schulter der erste angeregte Zustand FX_2 des freien Exzitons beobachtet werden. Diesen Lumineszenzen folgten zwei weitere: 3,787 eV und 3,746 eV. Sie wurden als (D^0X) und (A^0X) identifiziert. Das Spektrum zeigte außerdem bei 3,671 eV einen Akzeptor-Band-Übergang (eA^0) gefolgt von seinen Phononrepliken im Abstand von 45 meV. Im Spektrum der ZnS/CaF/Si-Probe wurde das (FX_1) bei 3,799 eV, das (D^0X) bei 3,779 eV und das (A^0X) bei 3,725 eV beobachtet. Durch Vergleiche konnte eine Verkleinerung der FWHM in Abhängigkeit vom Substrat beobachtet werden. Das Spektrum der ZnS/GaAs-Probe zeigte größere FWHM als das der ZnS/CaF/Si-Probe [67].

Ozanya et al. verglichen unterschiedlich stark verspannte ZnS/GaP-Proben auf Veränderungen in ihren PL-Spektren. Im PL-Spektrum einer unverspannten Referenzprobe wurden die Lumineszenzlinien (eA^0) bei 3,662 eV gefolgt von vier LO-Phononrepliken, (D^0X) bei 3,793 eV und drei (A^0X) bei 3,785 eV, 3,740 eV und 3,734 eV beobachtet. Auch konnte eine zuvor noch nicht aufgetretene Lumineszenz bei 3,818 eV beobachtet werden, die sie nach näheren Untersuchungen einem gebundenen lh-Exziton (BX_{lh}) zuschrieben. Im Vergleich zur Referenzprobe konnte bei den verspannten Proben eine, vom Grad der Verspannung abhängige, Rotverschiebung der PL-Spektren festgestellt werden. [68]

Fernández et al. sahen in ihren 10 K-Spektren von ZnS/GaAs eine dominante (D^0X)-Resonanzlinie I_α bei 3,790 eV und eine weitere von einem gebundenen Exziton stammende Lumineszenz I_β bei 3,796 eV. Sie schrieben die Lumineszenzen bei 3,799 eV und 3,803 eV den lh- und hh-freien Exzitonen zu. Laserleistungsabhängige Messungen zeig-

⁷ engl.: heavy hole = schweres Loch

⁸ engl.: light hole = leichtes Loch

ten eine bei geringer Anregung auftretende unbekannte Emission I mit 3,750 eV. Diese Emission erreicht mit steigender Injektionsrate ihre Sättigungsintensität. Hinter einer weiteren Linie P bei 3,771 eV vermuteten sie inelastische Streuung zwischen freien Exzitonen. Mit steigender Anregungsenergie kam es zu einer Rotverschiebung im Spektrum [69].

Tran et al. machten ebenfalls an ZnS/GaAs-Schichten 10 K-PL-Messungen. Dabei traten Linien der Energien 3,82 eV, 3,80 eV, 3,795 eV, 3,786 eV und 3,734 eV auf. Jene bei 3,80 eV und 3,795 eV wurden in Vergleich mit [60] als die lh- und hh-Anteile des freien Exzitons bestimmt. Weiter konnten die LO-Phononrepliken des X_{lh} bei 3,76 eV und 3,71 eV beobachtet werden, was von hoher Kristallqualität zeugt. Sie bestimmten eine Exzitonenbindungsenergie von $40,0 \pm 0,25$ meV. Einem (D^0X) schrieben sie die dominierende 3,786 eV-Emission zu. Welcher Verunreinigung dies zuzuschreiben ist, ist unklar, da bereits Taguchi [60] diese Linie in undotierten und mit Na dotierten Proben fand. Tran et al. nahmen an, dass die Schulteremission dem ersten angeregten Zustand (D^0X)₂ entspricht. Bei 3,734 eV wurde die 1-LO-Replik des (A^0X) beobachtet. Als Ursache der 3,662 eV-Linie vermuteten sie eine Band-Na-Akzeptor-Rekombination (eA_{Na}^0). Temperaturabhängige Messungen bestätigten obige Schlussfolgerungen [70].

Ein ähnliches Spektrum wie Tran et al. sahen auch Nakamura et al. bei 4 K. Es traten die 1-LO- und 2-LO-Phononrepliken (3,7576 eV und 3,7133 eV) vom freien Exziton und der zweite angeregte Zustand des Exzitons bei 3,8269 eV auf [71].

1998 sahen Nam et al. an ZnS/GaP bei 10 K zwei an einen neutralen Akzeptor gebundene Exzitonen (A^0X)_{1,2} (3,7537 eV und 3,7440 eV) und eine Band-Akzeptor-Rekombination (eA^0) sowie deren LO-Phononrepliken. Sie stellten fest, dass mit zunehmender Schichtdicke die Intensitäten des X_{lh} bei 3,7865 eV und die des (D^0X) abnehmen, hingegen die des (A^0X)₁ und des (A^0X)₃ (3,7293 eV) zunehmen. Zu welcher Verunreinigung (D^0X) und (A^0X)_{1,3} gehören, blieb ungeklärt. (A^0X)₂ schrieben sie den Phosphoratomen zu, die aus dem Substrat diffundierten. Signale bei 3,7711 eV und 3,7277 eV konnten klar als resonante 1-LO- und 2-LO-Repliken der (A^0X)_{1,2,3} identifiziert werden [72].

Nakamura et al. beschrieben schließlich 2000 eine blaue Emissionsbande bei 2,64 eV (15 K und 300 K) als SA-Emission, welche aufgrund der strahlenden Rekombination eines Jod-Donators und eines Komplexes, bestehend aus einer Zn-Fehlstelle und einem I-Donator, entsteht. Hinter der im Spektrum bei 15 K beobachteten exzitonischen Lumineszenz vermuteten sie ein an einen I-Donator gebundenes Exziton. Andererseits entspricht diese bei 300 K der strahlenden Rekombination eines freien Exzitons, da gebundene Exzitonen thermisch in ein freies Exziton dissoziieren [73].

3.3 Exzitonische Rekombinationen von ZnS

Schichtaufbau	Pos. [eV]	Rek.	Erläuterung	FX [eV]	E_{lok} [meV]	Referenz	
ZnS/GaAs	3,787	D ⁰ X		3,798	11	[67]	
	3,746	A ⁰ X			52		
ZnS/CaF ₂ /Si	3,779	D ⁰ X		3,799	20	[67]	
	3,671	eA ⁰					
ZnS/GaP	3,793	D ⁰ X		nicht gegeben	7	[68]	
	3,785	A ⁰ X			15		
	3,74	A ⁰ X			60		
	3,734	A ⁰ X			66		
ZnS:Na/GaAs	3,789	D ⁰ X		nicht gegeben	11	[63]	
	3,781	A ⁰ X			19		
	3,734	A ⁰ X			66		
ZnS/GaAs	3,7836	A ⁰ X	Li	3,7998 lh 3,8035 hh	16	[74]	
ZnS/GaP	3,7865	D ⁰ X		nicht gegeben	13,5	[72]	
	3,786	D ⁰ X			14		
	3,7537	A ⁰ X	A ₁ A ₂		46,3		
	3,744	A ⁰ X	P-Akzeptor		56		
	3,7293	A ⁰ X	A ₃		70,7		
ZnS/GaAs	3,79	D ⁰ X	undotiert	3,801	11	[61]	
	3,782	A ⁰ X			19		
	3,766	A ⁰ X	undotiert		35		
	3,741	A ⁰ X	Na		60		
ZnS bulk	3,7917	I _{5b}		3,8	8,3	[75]	
	3,7907	I _{5a}			9,3		
	3,7848	I _{3b}			15,2		
	3,7837	I _{3a}			16,3		
	3,7762	I ₂			23,8		
	3,7699	I ₁			30,1		
	3,7617	I ₁			38,3		
ZnS:I/GaAs	3,7892	D ⁰ X	I dotiert	nicht gegeben	10,8	[76]	
ZnS/GaAs	3,79	D ⁰ X	undotiert	3,801	11	[66]	
	3,7846	A ⁰ X	Li dotiert		16,4		
ZnS/GaAs	3,794	D ⁰ X		3,7991 hh	2,3 bzgl. lh	[77]	
	3,7918	D ⁰ X		3,7967 lh			4,9
	3,7894	D ⁰ X	undotiert				7,3
	3,7894	A ⁰ X		7,3			
	3,7545	A ⁰ X		42,2			
	3,744	A ⁰ X		52,7			
	3,7396	A ⁰ X		56			
	3,665	eA ⁰					
ZnS/GaAs	3,7897	D ⁰ X		undotiert	nicht gegeben	10,3	[78]
	3,7366	A ⁰ X		undotiert		63,4	
	3,6659	eA ⁰	undotiert				
	3,7851	D ⁰ X	N dotiert	14,9			
	3,7338	A ⁰ X	N dotiert	66,2			
	3,6599	eA ⁰	N dotiert				

Fortsetzung auf der nächsten Seite

3 Grundlagen der Photolumineszenz

Schichtaufbau	Pos. [eV]	Rek.	Erläuterung	FX [eV]	E_{lok} [meV]	Referenz
ZnS:Li/GaAs	3,759 3,627 3,594 3,541	A ⁰ X DAP	Li dotiert	nicht gegeben	41	[64]
ZnS/GaAs	3,786 3,734 3,662	D ⁰ X A ⁰ X eA ⁰	Na	nicht gegeben	14 66	[70]
ZnS:Na/GaAs	3,781 3,765 3,67	A ⁰ X A ⁰ X eA ⁰	Na	nicht gegeben	19 35	[63]
ZnS:(I, Na) bulk	3,791 3,783 3,77 3,677	D ⁰ X A ⁰ X A ⁰ X eA ⁰		nicht gegeben	9 17 30	[63]

Tabelle 3.2: Exzitonische Rekombinationen in ZnS als dünne Schicht unter anderem auf GaAs- oder GaP-Substrat oder als Einkristall.

Teil II

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4 Charakterisierung von stickstoffdotiertem Zinkoxid (ZnO:N)

Im Fokus dieser folgenden Kapitel steht die Untersuchung des Einflusses von Stickstoff (N) auf die PL-Eigenschaften von homoepitaktischem ZnO. Insbesondere das Verhalten des Stickstoff-DAPs (3,234 eV, siehe Abb. 4.2) in Abhängigkeit von der Substratpolarität und der Stickstoffkonzentration werden in den folgenden Unterkapiteln erörtert.

Es wurden homoepitaktisch hergestellte Schichten verwendet, da diese durch die exakte Vorgabe der Kristallstruktur durch das Substrat sowie der identischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat- und Schichtmaterial ein Minimum an Defektkonzentrationen aufweisen sollten. Dadurch ist es möglich, den Einfluss von eingebrachten Donatoren bzw. Akzeptoren besser untersuchen zu können. Entsprechend wurden für diese Arbeit ausschließlich homoepitaktische ZnO:N-Proben verwendet.

4.1 Die Proben

Herstellung

Die untersuchten Proben wurden mit CVD im I. Physikalisches Institut von Dr. Sebastian Eisermann bzw. Dipl.-Phys. Michael N. Hofmann und mittels MBE am CNRS-CRHEA¹ in Valbonne (Frankreich) von Dr. Jean-Michel Chauveau hergestellt.

Bei den verwendeten Substraten handelte es sich um c-, a- und m-planares ZnO. Dabei wurden beide Polaritäten der c-planaren Substrate verwendet, also Zn- und O-polar. Als Stickstoffvorstufe für die Stickstoffdotierung der hauseigenen Proben (c- und a-planar) wurde Ammoniak (NH₃), das thermisch in N- und H-Atome zerlegt wird, verwendet². Die Verwendung der verschiedenen Substrate erfolgte immer zeitgleich, also in einem Beschichtungsprozess (Zn- und O-terminierte und a-planare Substrate). Innerhalb dieser Probenserie wurde der Ammoniakfluss variiert (5-50 sccm), während alle weiteren Parameter ($T = 300\text{ °C}$, $t = 4,5\text{ h}$) konstant gehalten wurden. Ammoniak als Vorstufe hat den Nachteil, dass es nach der Ammoniakzerlegung zu einer Wasserstoffverunreinigung der Probe kommen kann. Dadurch können auch innerhalb der abgeschiedenen ZnO-Schicht sogenannte NH-Komplexe gebildet werden. Eine alleinige Stickstoffdotierung von ZnO mittels CVD ist nahezu unmöglich.

¹ Centre National de la Recherche Scientifique-Centre de Recherche sur l'HétéroEpitaxie et ses Applications

² Ausführliche Erläuterungen über den Beschichtungsprozess und den strukturellen Eigenschaften dieser Proben können in der Diplomarbeit von Dipl.-Phys. M. N. Hofmann und in der Dissertationsschrift von Dr. S. Eisermann nachgelesen werden [22, 23].

Um differenziertere Aussagen über den Einfluss von Stickstoff auf ZnO zu erhalten, wurden ZnO:N-Schichten, die mit MBE hergestellt wurden, untersucht. Mit diesem Verfahren lassen sich oben beschriebene Verunreinigungen und Kodotierungen ausschließen. Dazu werden Plasmen aus hoch reinen Gasen, hier ein N-Plasma, eingesetzt. Die Arbeitsgruppe des CNRS stellte für die hier durchgeführten PL-Untersuchungen ZnO:N-Schichten auf m-planarem ZnO mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen zur Verfügung.

Hinweis: Im weiteren Verlauf wird anstelle der länglichen Schreibweise „c-planares, Zn- bzw. O-polares ZnO-Substrat“ die abkürzende Form „Zn- bzw. O-polares Substrat“ verwendet. Auf die Materialbezeichnung des Substrates wird verzichtet, da nur homoepitaktische Proben untersucht wurden und somit kein anderes Substrat als ZnO in Betracht kommt.

SIMS

SIMS-Untersuchungen der CVD-Proben ergaben, dass die Konzentration der Hintergrunddotierungen durch Donatorelemente (Li, Na, K etc.) von der Polarität des ZnO-Substrates abhängt und bei O-polarem ZnO-Substrat am höchsten ist [79].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Polaritätsabhängigkeit der Stickstoffkonzentration und die daraus folgenden Einflüsse auf die PL-Eigenschaften von stickstoffdotiertem ZnO untersucht (Kapitel 4.2ff.). Abbildung 4.1 (aus [41]) zeigt die mit SIMS gemessenen Stickstoffkonzentrationen von CVD-ZnO:N-Schichten auf polaren (c-planar) und unpolaren (a-planar) ZnO-Substraten, die, wie zuvor beschrieben, mit verschiedenen Ammoniakflüssen hergestellt wurden.

Zunächst nimmt mit steigendem Ammoniakfluss die Stickstoffkonzentration aller Schichten zu. Bei den Proben, die auf c-planaren ZnO-Substraten hergestellt wurden ist dieses Verhalten bis zu einem Ammoniakfluss von 35 sccm zu beobachten (Abb. 4.1a-b). Darüber hinaus nimmt die Stickstoffkonzentration wieder ab, außer bei den Proben, die auf a-planaren ZnO-Substraten hergestellt wurden (Abb. 4.1c). Diese zeigen bereits ab einem Ammoniakfluss von ca. 15 sccm einen leichten Abfall der Stickstoffkonzentration und eine erneute Zunahme bei 50 sccm Ammoniak.

Die Polarität der c-planaren ZnO-Substrate scheint kaum Einfluss auf den Einbau von Stickstoff in ZnO zu haben. Bei den selben Ammoniakflüssen liegen die Stickstoffkonzentrationen nah bei einander (Abb. 4.1d).

Insgesamt fällt auf, dass hohe Stickstoffkonzentrationen von bis zu 10^{21} cm^{-3} erzielt werden konnten. Aus Abbildung 4.1c geht hervor, dass unter Verwendung von a-planarem ZnO-Substrat in den darauf abgeschiedenen ZnO:N-Schichten bereits bei geringen Ammoniakflüssen Stickstoffkonzentrationen von über 10^{20} cm^{-3} erzielt werden können. Jedoch hat die Erhöhung des Ammoniakflusses kaum Einfluss auf die Stickstoffkonzentration. Im Mittel liegt die Stickstoffkonzentration für ZnO:N-Schichten auf a-planarem ZnO-Substrat bei etwa $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Im direkten Vergleich der Proben liegen bei selbem Ammoniakfluss die Konzentrationen der auf unpolaren ZnO-Substraten hergestellten

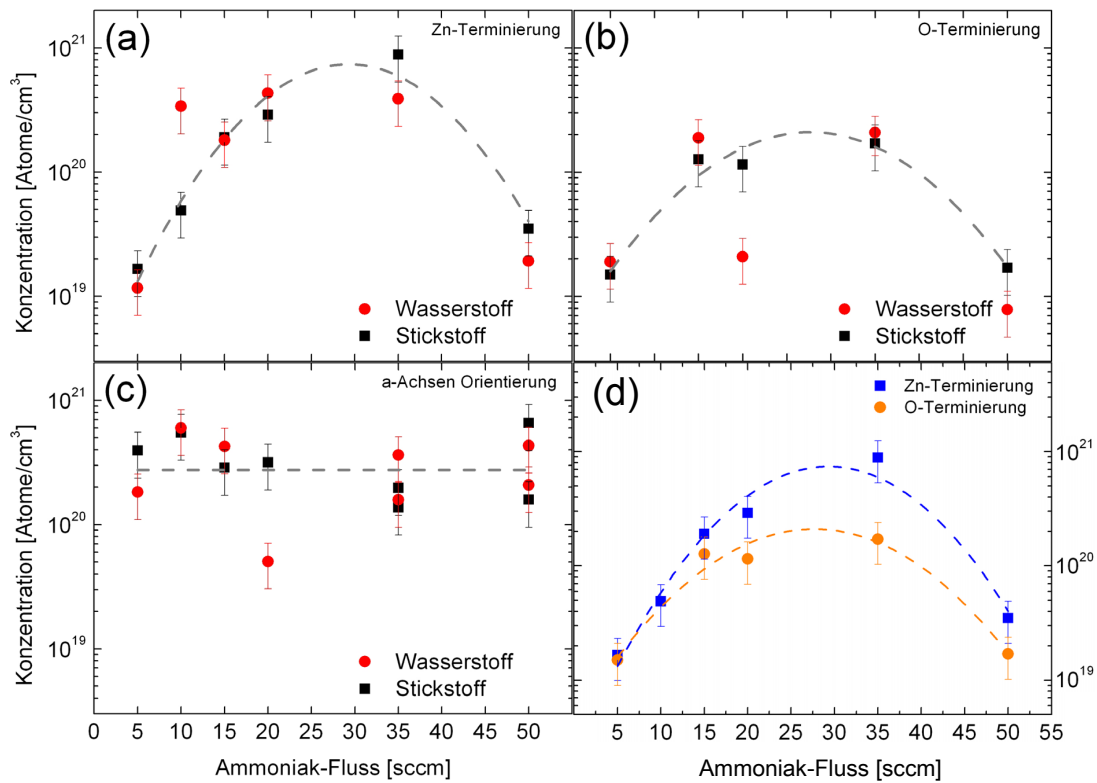


Abbildung 4.1: Vergleich der Stickstoffkonzentration homoepitaktischer ZnO:N-Schichten in Abhängigkeit von der Substratorientierung bzw. -polarität (c-planar (Zn- und O-polar) und a-planar) und des Ammoniakflusses. (a) Zn-polar, (b) O-polar, (c) a-planar und (d) direkter Vergleich der beiden c-planaren Substratpolaritäten [41].

ZnO:N-Schichten nicht selten um fast eine Größenordnung höher als die der ZnO:N-Schichten auf polaren ZnO-Substraten.

Eine bevorzugte Substratorientierung wie Eisermann et al. an gesputterten ZnO:N-Schichten auf verschiedenen polaren ZnO-Substraten festgestellt haben, konnte innerhalb dieser Probenreihe anhand von SIMS-Ergebnissen nicht eindeutig festgestellt werden [80].

Fazit:

- Der Einbau von Stickstoff in ZnO-Schichten kann durch die Wahl der Substratorientierung beeinflusst werden.
- Unpolare ZnO-Substrate begünstigen den Stickstoffeinbau – hohe Konzentrationen bei geringem Ammoniakfluss im Depositionsprozess.
- Eine „Feinabstimmung“ über mehrere Größenordnungen der Stickstoffkonzentration ist bei Verwendung von polaren ZnO-Substraten möglich.

Bemerkung: Da die ZnO:N-Schichten, die auf m-planaren ZnO-Substraten hergestellt wurden, für andere Untersuchungen unbeschadet bleiben sollten, wurden deren Stickstoffkonzentrationen nicht bestimmt.

4.2 Photolumineszenzmessungen an ZnO:N

Im Fokus dieses Kapitels stehen die Fragen:

- Wie stark beeinflusst Stickstoff die PL-Eigenschaften von ZnO?
- Wie wirkt sich die Substratpolarität im Vergleich zu unpolaren ZnO-Substraten auf diese ZnO:N-Schichten aus?

Durch die Dotierung mit dem potentiellen Akzeptor Stickstoff kommt es zu einer Donator-Akzeptor-Paarbildung (DAP) mit den intrinsisch vorliegenden Donatoren. Dieses DAP tritt im PL-Spektrum von ZnO typischerweise bei etwa 3,234 eV auf (siehe Abb. 4.2). Es wird davon ausgegangen, dass entweder Aluminium- oder Gallium-Donatoren an der Paarbildung beteiligt sind, da häufig parallel Rekombinationen von an eben diesen Donatoren gebundenen Exzitonen in den Spektren zu beobachten sind [9].

Da der Paarabstand r_{DA} durch die Kristallstruktur und die Gitterkonstanten festgelegt ist, kann r_{DA} nur diskrete Werte annehmen. Es ist also zu erwarten, dass die DAP-Übergänge im Emissionsspektrum als Abfolge von Linien, den longitudinalen optischen Phononen ($m\text{LO}$, $m \in \mathbb{N}$), in Erscheinung treten. Diese konvergieren für größer werdende Abstände gegen die Energie $E_{\text{g}} - (E_{\text{D}} + E_{\text{A}})$. Allerdings sind diese Linienspektren nur für kleine r_{DA} ($< 40 \text{ \AA}$) beobachtbar [98]. Bei größeren Paarabständen kommt es zu einer Überlagerung der Linien und somit zu einer Verbreiterung der Emissionsbanden.

Die Phononenstruktur wird im Allgemeinen auch von der Akzeptorkonzentration (hier Stickstoff) beeinflusst. So wird diese mit steigender Akzeptorkonzentration zunächst ausgeprägter, geht dann aber ab einer kritischen Konzentration in eine breite Bande über.

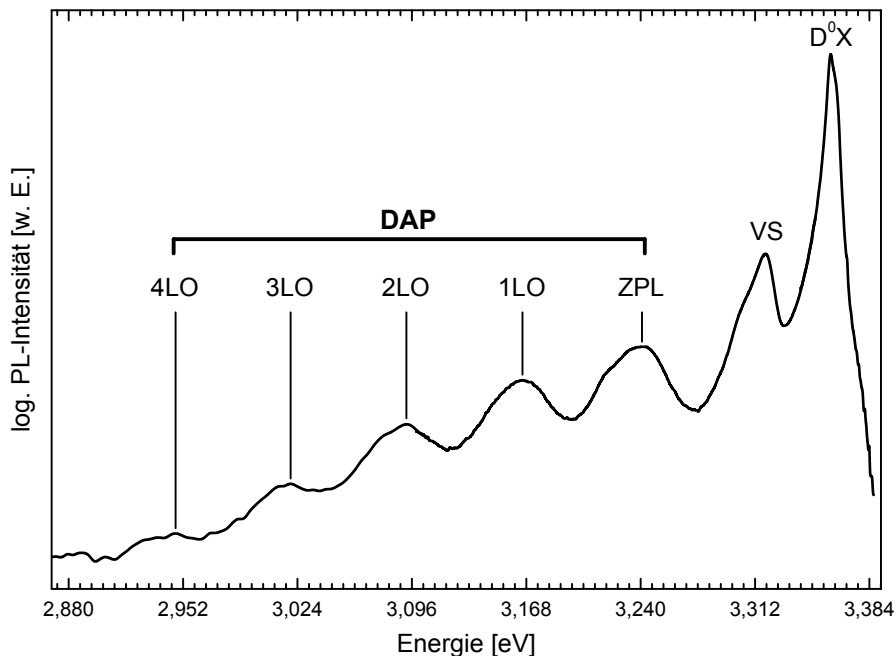


Abbildung 4.2: Typisches PL-Spektrum einer ZnO:N-Probe. Zu sehen sind die ZPL (Null-Phonon-Linie) und darauffolgende $m\text{LO}$ ($m \in \mathbb{N}$) einer DAP-Rekombination, eine Rekombinationslinie von donatorgebundenen Exzitonen (D^0X) und eine durch Versetzungen (VS) im Kristallgitter hervorgerufene Rekombinationslinie.

4.2.1 Polare c-planare ZnO-Substrate

Zn-polares ZnO:N

Die ZnO:N-Schichten auf Zn-terminierten ZnO-Substraten zeigen einen für die Stickstoffdotierung typischen DAP-Komplex, mit einer Null-Phonon-Linie (ZPL) bei 3,24 eV. Die PL-Spektren hierzu zeigt Abbildung 4.3. Auch hier, wie bei Meyer et al. eingangs erwähnt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem paarbildenden Donator um Aluminium oder Gallium handelt. Hierzu führt die Beobachtung, dass in den PL-Spektren Lumineszenzlinien von an donatorgebundenen Exzitonen bei 3,36 eV auftreten, die in Verbindung mit Aluminium- oder Gallium-Donatoren gebracht werden [50].

Daneben kann eine breite Emissionsbande um 2,46 eV beobachtet werden (hier nicht abgebildet). Diese wird tiefen Störstellen zugeschrieben, konnte aber bislang nicht eindeutig chemisch zugeordnet werden.

Mit zunehmender Stickstoffkonzentration (in den Spektren notiert) kommt es zu einer Verbreiterung und Destrukturierung des DAPs, während das gebundene Exziton erwartungsgemäß an Dominanz über das Spektrum, ebenso an Struktur, verliert und verschwindet. Letztlich verschiebt sich die DAP-Bande um 190 meV zu kleineren Energien (Rotverschiebung), was bei der Darstellung über einen größeren Energiebereich deutlicher nachzuvollziehen ist. Obwohl ein solches Verhalten 1984 von Shklovskii und Efros [81] für kompensierte Halbleiter vorausgesagt wurde, wurde dies hier erstmals für ZnO beobachtet.

Das Signal-Rauschverhältnis wird ebenso von der Stickstoffkonzentration beeinflusst und verschlechtert sich mit steigender Konzentration so, dass es im vorliegenden Fall nicht mehr möglich ist ein „sauberes“ PL-Spektrum zu detektieren.

O-polares ZnO:N

Zum Vergleich zu den Zn-polaren Proben sind in Abbildung 4.4 die PL-Spektren der auf O-polaren ZnO-Substraten abgeschiedenen ZnO:N-Schichten abgebildet.

Hier sind, wie zuvor bei den Zn-polaren ZnO:N-Schichten, gebundene Exzitonen und der Stickstoff-DAP bei 3,24 eV zu sehen. Auffällig ist, dass sich die Spektren von niedrigeren zu höheren Stickstoffkonzentrationen beständiger verhalten als bei den Zn-polaren Proben. Die LO-Phononen des DAPs werden, wie erwartet, zunächst ausgeprägter, je mehr Stickstoff in die Schicht eingebaut wird (siehe dazu Abb. 4.4). So können bei einer Stickstoffkonzentration von $4,83 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in den Flanken der (D^0X)-Rekombination um 3,36 eV noch zwei weitere Rekombinationen bei 3,371 eV (I_1) und bei 3,348 eV (I_{11}) deutlich wahrgenommen werden, während diese im Spektrum der um eine Größenordnung höher dotierten Probe vollständig verschwunden sind. Weiterhin fällt auf, dass es, im Gegensatz zu den Zn-terminierten Proben, mit steigender Stickstoffkonzentration auch zu einer Rotverschiebung der dominierenden exzitonischen Rekombination von 3,36 eV nach 3,359 eV (I_7 nach I_{8a}) kommt, während in dessen Flanke das freie Exziton bei 3,376 eV erscheint. Dieses verschwindet aber mit weiter zunehmender Stickstoffkonzentration auch wieder.

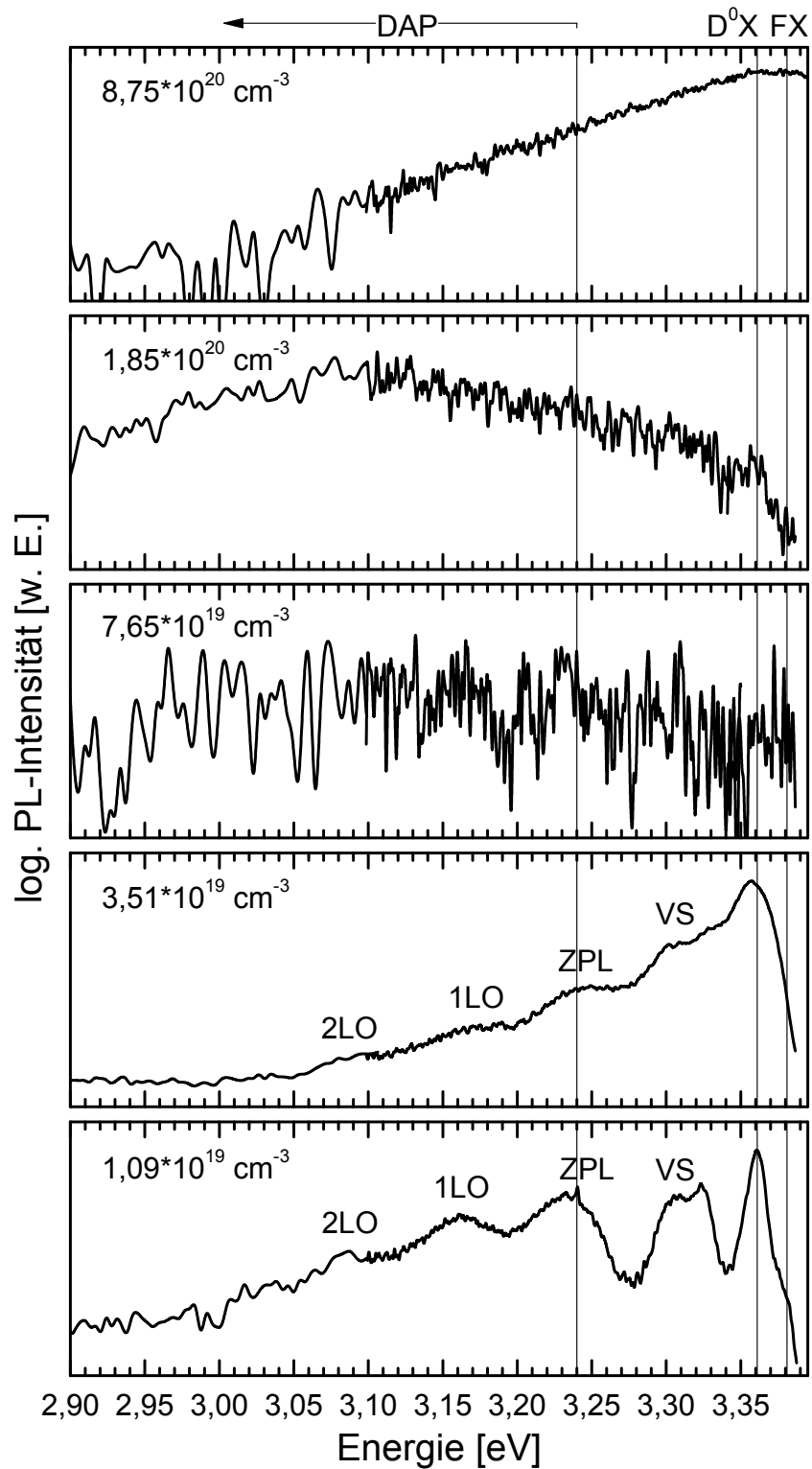


Abbildung 4.3: PL-Spektren-Ausschnitte (log.) von ZnO:N auf Zn-polaren Substraten mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen (absteigend von oben nach unten).

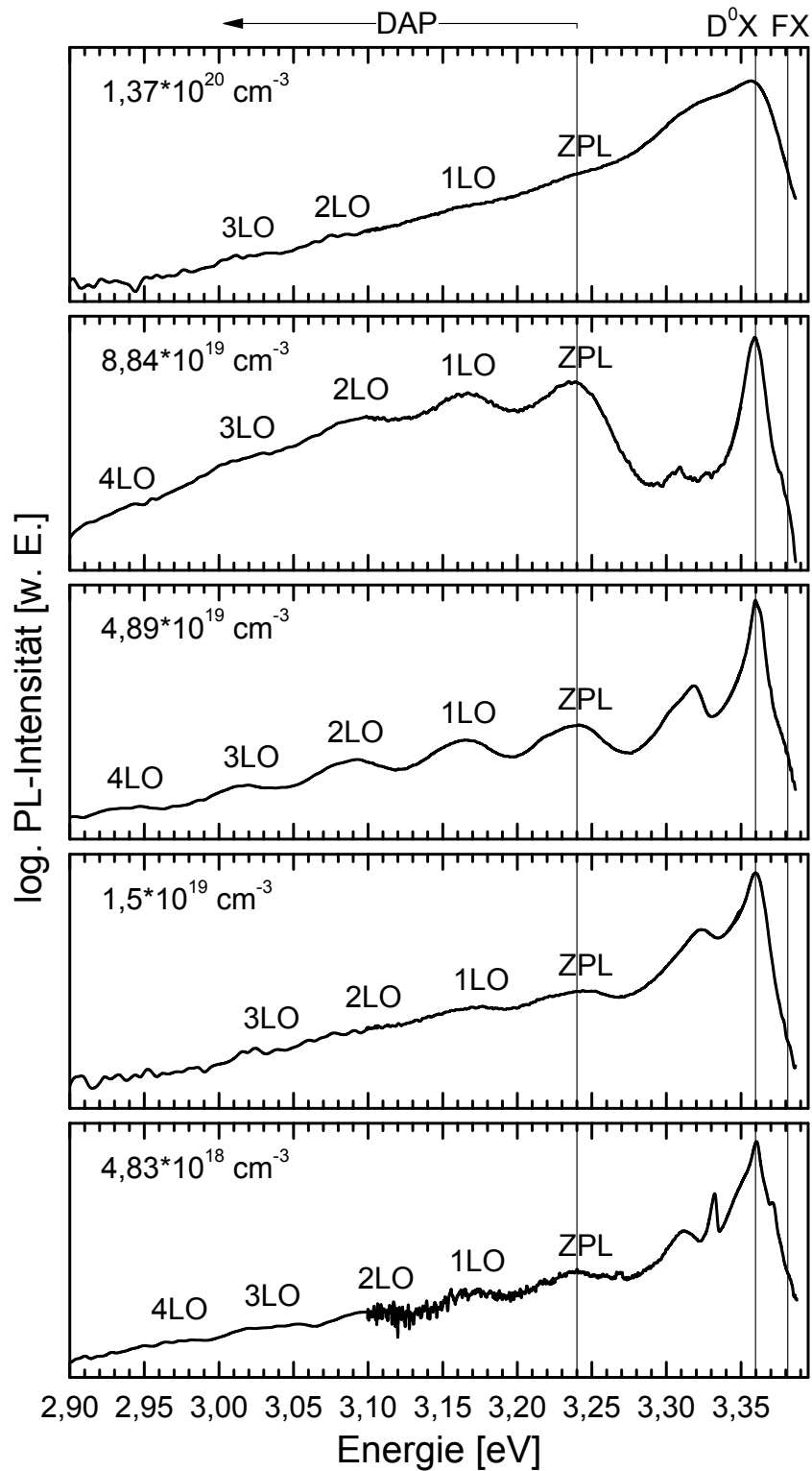


Abbildung 4.4: PL-Spektren-Ausschnitte (log.) von ZnO:N auf O-polaren Substraten mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen (absteigend von oben nach unten).

Um die in den vorherigen Abschnitten angesprochene Intensitätsentwicklung der c-planaren Proben im Verhältnis zur Stickstoffkonzentration verdeutlichen zu können, ist in Abbildung 4.5 das relative Intensitätsverhältnis $\left(\frac{I_{\text{DAP}}}{I_{\text{D}^0\text{X}}}\right)$ von der DAP-Bande zur (D⁰X)-Linie für die obigen Proben aufbereitet worden. Die Stickstoffkonzentrationen wurden, wie eingangs erwähnt, durch SIMS ermittelt (Kapitel 2.2.1).

Die Änderung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_{\text{DAP}}}{I_{\text{D}^0\text{X}}}$ ist ein Indikator für die Konzentrationsänderung der Donatoren (N_{D}) und Akzeptoren (N_{A}) im Halbleiter. So wird $\frac{I_{\text{DAP}}}{I_{\text{D}^0\text{X}}}$ für n-leitendes ZnO kleiner und entsprechend größer für p-leitendes ZnO, da für n- bzw. p-leitendes Material $N_{\text{D}} - N_{\text{A}}$ bzw. $N_{\text{A}} - N_{\text{D}}$ gilt.

Aus Abbildung 4.5 kann auch ein relativer Trend (Hilfslinien: blau Zn-polar, grün O-polar) in Richtung p-Leitung bei höherer Stickstoffkonzentration in der ZnO-Schicht vermutet werden. Es ist auch zu erkennen, dass bei nahezu gleicher Stickstoffkonzentration das Intensitätsverhältnis auch abhängig von der Substratpolarität ist. Und somit kann der in der Einleitung dieses Kapitels via SIMS festgestellte, wenn auch nicht starker, Trend, dass sich Stickstoff in ZnO-Schichten, die auf Zn-polaren Substraten abgeschieden wurden bevorzugter einbaut indirekt auch mit PL bestätigt werden.

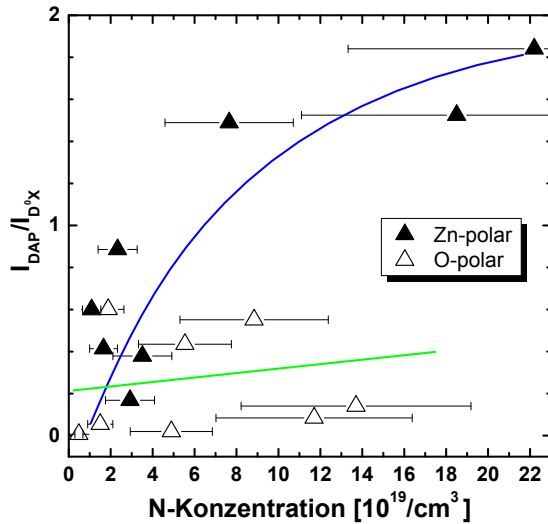


Abbildung 4.5: Vergleich der Intensitätsentwicklung in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration für ZnO:N auf Zn- und O-polaren c-planaren Substraten.

Temperaturabhängige Photolumineszenz

Zum einen dient die temperaturabhängige Photolumineszenz (T -abhängige PL) dazu die Aktivierungsenergien bzw. die Lokalisierungsenergien der Zustände zu bestimmen, zum anderen geben diese Messungen Hinweise auf den Charakter der Übergänge. Im Falle von Exzitonen bedeutet dies, dass mit steigender Temperatur die Lumineszenzlinien der freien Exzitonen an Intensität gewinnen, während die der gebundenen Exzitonen an Intensität verlieren. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Bindungen der gebundenen Exzitonen durch die zugeführte thermische Energie aufgebrochen werden und in der Folge die Rekombinationslinien im PL-Spektrum abgeschwächt werden. Zudem ist durch die thermische Anregung des Kristalls eine Linienverbreiterung durch eine stärkere Phononenbeteiligung zu erwarten. Anhand der temperaturabhängigen Photolumineszenz kann auch widerlegt oder bestätigt werden, ob es sich bei einem DAP tatsächlich um einen solchen oder um einen Band-Akzeptor-Übergang (eA^0) handelt: Verbreitert sich die Lumineszenzbande asymmetrisch zu höheren Energien, so handelt es sich um eine (eA^0)-Rekombination.

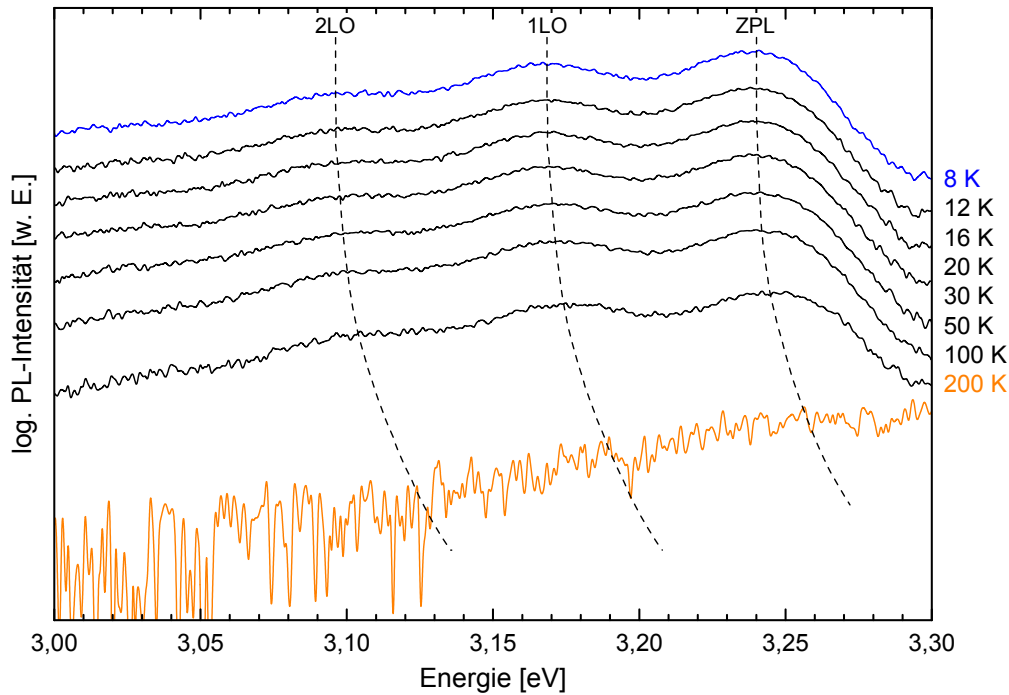


Abbildung 4.6: Temperaturabhängige PL-Messungen der DAP-Rekombination in ZnO:N auf Zn-polarem ZnO-Substrat über einen Temperaturbereich von 8 K bis 200 K. Hilfslinien zeigen die T-abhängige Verschiebung der Rekombinationen an. (Die Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate zu einander verschoben.)

Abbildung 4.6 zeigt Spektren einer temperaturabhängigen PL-Messung des DAP-Bereiches einer Zn-terminierten ZnO:N-Schicht über einen Temperaturbereich von 4 K bis 200 K. Der DAP bleibt bis zu einer Temperatur von 100 K stabil und verschiebt nur zu höheren Energien. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich um schwach kompensiertes ZnO:N handelt. Eine asymmetrische Linienverbreiterung zu höheren Energien ist nicht zu erkennen. Daher wird eine Identifikation einer Band-Akzeptor-Rekombination (eA^0) anstelle der DAP-Rekombination unwahrscheinlich. Erst ab einer Temperatur von 200 K bricht die Intensität des DAPs ein – die zuvor klar erkennbaren LO-Phononenrepliken flachen ab und verschmieren. Daraus kann auf das Verhältnis von DAPs mit großem Donator-zu-Akzeptor-Abstand zu jenen mit kleinem Donator-zu-Akzeptor-Abstand geschlossen werden. Mit steigender Temperatur bleiben nur noch die DAPs mit kurzem Paarabstand übrig, da deren Coulomb-Wechselwirkung zu stark ist um von der zugeführten thermischen Energie gestört zu werden, d. h. deren Bindung aufzubrechen. Daher verschiebt die ZPL der DAP-Rekombination zu höheren Energien. Der einhergehende Intensitätsverlust ist darin zu begründen, dass die Anzahl der an der Rekombination beteiligten DAP-Rekombinationen reduziert wird und somit die Effizienz sinkt. In ZnO:N-Proben mit hoher Akzeptorkonzentration ist keine Blauverschiebung zu beobachten, da hier der Anteil an DAPs mit kurzem Bindungsabstand überwiegt und die Energieposition über den gesamten Temperaturbereich erhalten bleibt.

4.2.2 Kathodolumineszenz an ZnO:N

Durch die bisher beschriebenen Experimente entstand der Eindruck, dass das Auftreten der DAP-Rekombination bei 3,24 eV nicht allein durch den Einbau von Stickstoff zu begründen ist. Daher wurde die Kathodolumineszenz (KL) zur weiteren Charakterisierung des Materials herangezogen. Bei der KL wird zur Anregung der Lumineszenz ein Elektronenstrahl über die Probe gerastert, wodurch es möglich ist die örtliche Verteilung der Lumineszenzintensitäten zu studieren und mit einem ebenfalls aufgenommenen Rasterelektronenmikroskopiebild (REM) der zu untersuchenden Probe zu korrelieren. Die KL-Messungen wurden von Dr. Frank Bertram an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg durchgeführt.

Abbildung 4.7a zeigt ein so erzeugtes integrales (ohne Ortsauflösung) gemessenes KL-Spektrum einer mit CVD hergestellten ZnO:N-Schicht auf c-orientiertem ZnO-Substrat (Zn-polar). Zu sehen ist eine breite Intensitätsverteilung der Lumineszenz zwischen 360 nm und 400 nm mit zwei Maxima bei 370 nm (3,35 eV) und 375 nm (3,3 eV). Diese Energien stimmen zwar nicht genau mit der Energie der ZPL der Stickstoff-DAP-Bande (3,24 eV bzw. 383 nm) überein, dies könnte jedoch durch die gegenüber der PL höheren Anregungsenergien und -Leistungen (bei der KL typischerweise im keV-Bereich) begründet sein. Die Oberflächenstruktur der Probe zeigt das Elektronenmikroskopiebild in Teilabbildung 4.7b (links). Es ist deutlich zu sehen, dass es sich um eine körnige Probenoberfläche handelt. Das rechte Teilbild zeigt die gemessene Wellenlängenverteilung für diesen Ausschnitt. Die emittierenden Bereiche sind mit einer Farbskala auf bestimmte Wellenlängen kalibriert und entsprechend eingefärbt worden (von 360 nm bis 386 nm $\hat{=}$ magenta bis rot). Schwarze Bereiche entsprechen nicht-leuchtenden Zonen oder außerhalb des Wellenlängenbereichs liegenden Wellenlängen. Wie zu sehen ist, emittiert die Probe in weiten Teilen Wellenlängen im Bereich zwischen 369 nm und 372 nm (3,36 eV bis 3,33 eV), blau dargestellt. Aber auch der Wellenlängenbereich um 377 nm (3,28 eV, grün dargestellt) wurde in großen zusammenhängenden Bereichen weit über die Fläche verteilt detektiert. Im Vergleich mit der nebenstehenden REM-Aufnahme zeigt sich, dass dieser Wellenlängenbereich von, gegenüber dem Rest der Schicht, erhöhten Gebieten emittiert wird. Die als gelb kolorierte Stickstoff-DAP-Lumineszenz um 382 nm (3,24 eV) konnte nur vereinzelt detektiert werden.

Die Darstellung der räumlichen Verteilung der integralen Lumineszenzintensität in Abbildung 4.7c zeigt, dass nur wenige Bereiche der Probe stark leuchten (gelb). In der logarithmischen Darstellung (rechts) wird dann wieder die körnige Oberflächenstruktur sichtbar.

Die maximale Intensität wird, unter Berücksichtigung der in Teilabbildung 4.7b rechts ermittelten orts aufgelösten Wellenlängen, von den um 377 nm lumineszierenden Bereichen erreicht.

Die naheliegende Ursache dieser Variationen der Lumineszenzintensitäten ist eine inhomogene Dotierstoff- oder Defektverteilung in den Körnern.

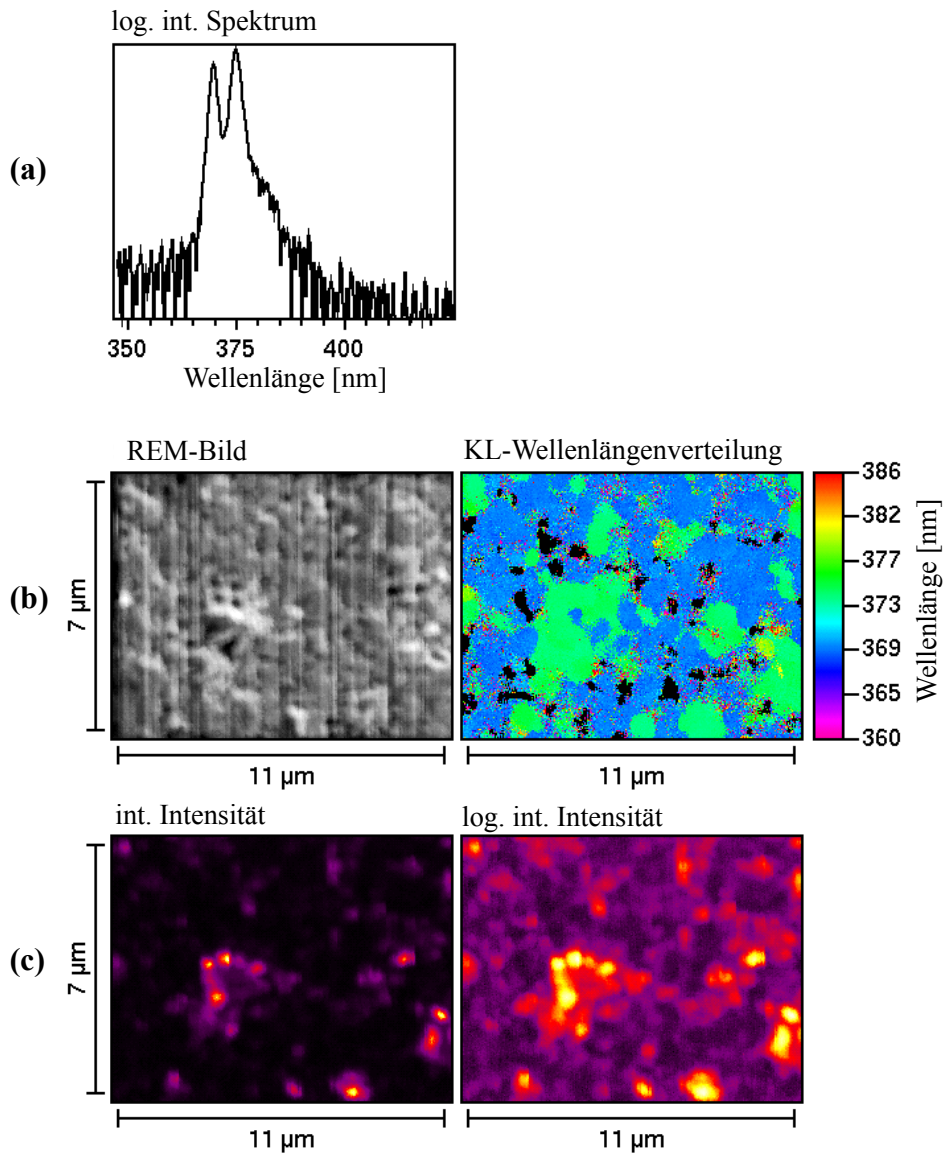


Abbildung 4.7: Typische Darstellung von auf KL beruhenden Messergebnissen einer stickstoff-dotierten ZnO-Probe. Dies sind (a) ein KL-Spektrum, (b) ein Oberflächenbild mittels REM, daneben die ortsaufgelöste Wellenlängenabdeckung in Falschfarben dargestellt, sowie (c) die Intensitätsverteilung der ausgewählten Wellenlängen 370 nm und 375 nm links rein integrativ und rechts logarithmisch.

4.2.3 Unpolare ZnO-Substrate

4.2.4 a-planare ZnO:N-Schichten

Die nachfolgende Tabelle 4.1 gibt zunächst einen Überblick über die Unterscheidungsmerkmale der für dieses Kapitel ausgewählten ZnO:N-Schichten. Auffällig ist die für die Probe mit der Probenbezeichnung „ZN4-13-42“ bestimmte hohe Stickstoffkonzentration. Diese ist hellgrau markiert, da deren Glaubwürdigkeit, aufgrund der Herstellungsparameter anzuzweifeln ist.

Substrat	NH ₃ -Fluss	T _{Depo}	N-Konzentration	Probenr.
Zn-polar	3 sccm	350 °C	9,3·10 ¹⁹ cm ⁻³	ZN4-13-29
a-planar	4 sccm	400 °C	9,7·10 ¹⁹ cm ⁻³	ZN4-13-32
a-planar	5 sccm	375 °C	1,19·10 ²² cm ⁻³	ZN4-13-42
a-planar	7 sccm	400 °C	6,3·10 ²⁰ cm ⁻³	ZN4-13-44

Tabelle 4.1: Vergleich von a-planaren ZnO:N-Schichten mit einer repräsentativen c-planaren Zn-polaren ZnO:N-Schicht. Die N-Konzentrationen der Schichten wurden mit SIMS bestimmt (wobei dieser Wert für die „ZN4-13-42“ unglaublich ist).

Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, unterscheiden sich die PL-Spektren der homoepitaktischen ZnO:N-Schichten auf a-planarem ZnO deutlich von denen auf c-planaren oder m-planaren Substraten (vergleiche auch mit Abb. 4.12) hergestellten Proben. Während eine Dominanz des Stickstoff-DAPs, mit der Lage der ZPL bei 3,24 eV, gegenüber der exzitonischen Rekombinationen zu erkennen ist, fällt eine zusätzliche DAP-artige Rekombination (im Folgenden als **DAP2** bezeichnet) bei 3,05 eV auf.

Mit zunehmendem Stickstoffgehalt dominiert dieser DAP2 das gesamte Spektrum, gleichzeitig verliert der DAP1 an Dominanz gegenüber dem exzitonischen Bereich. In Zahlen ausgedrückt fällt das Intensitätsverhältnis zwischen DAP1 und dem gebundenen Exziton ($\frac{I_{DAP1}}{I_{D^0X}}$) von 1,4 auf 0,81 bei zunehmender Stickstoffkonzentration ab (Abb. 4.9).

Diese DAP2-Rekombination soll nun genauer betrachtet werden. In der Diplomarbeit von Dr. Joachim Sann [14] wurde der Einfluss von Lithium auf die PL- und die elektrischen Eigenschaften von ZnO-Volumenkristallen untersucht. Anhand von PL-Spektren wurde festgestellt, dass Li eine DAP-Rekombination mit der ZPL bei 3,09 eV erzeugt. Zwar liegt dieser Li-DAP energetisch ungefähr 40 meV höher als der im stickstoffdotierten ZnO beobachtete DAP2, doch lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit und des Einflusses der

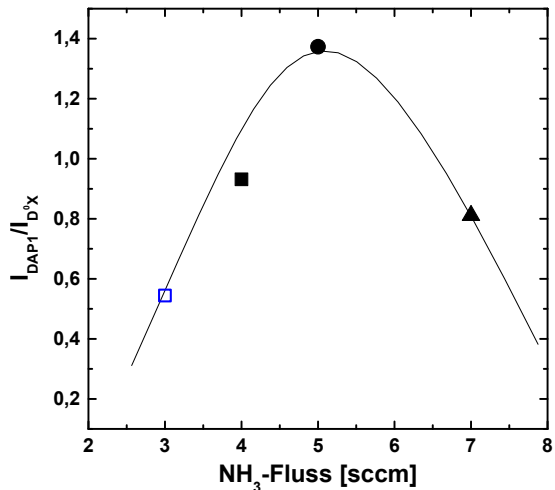


Abbildung 4.9: Intensitätsverhältnis $\frac{I_{DAP1}}{I_{D^0X}}$ in Abhängigkeit des NH₃-Fluss mit Augenlinie.

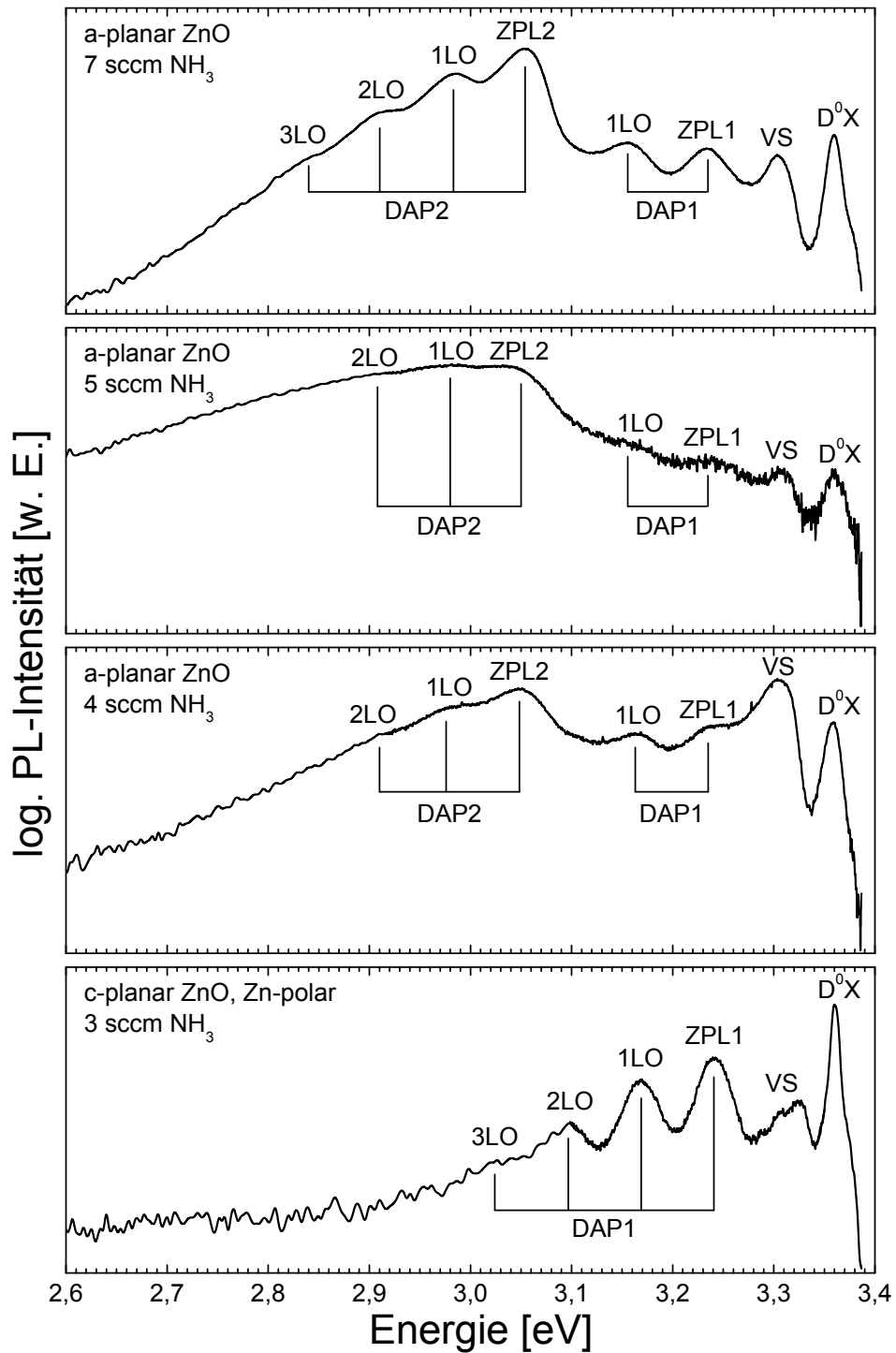


Abbildung 4.8: PL-Spektren von homoepitaktischen CVD ZnO:N-Schichten auf a-planaren und Zn-polaren (unten) ZnO-Substraten. Die Proben wurden bei NH₃-Flüssen zwischen 3 sccm und 7 sccm hergestellt (siehe Notiz im Graphen).

Substratorientierung vermuten, dass es sich dabei um die identische Lumineszenz handeln könnte. Dies soll mittels temperaturabhängiger PL im nachfolgenden Unterkapitel überprüft werden.

Zudem kann aus der Übersichtstabelle 4.1 gefolgert werden, dass eine Prozesstemperatur von 375 °C bei einem Ammoniakfluss von 5 sccm zu einer Stickstoffkonzentration bis zu $1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ in ZnO:N-Schichten auf a-plane ZnO-Substraten führt.

Temperaturabhängige PL

Unabhängig von der Substratorientierung haben die gebundenen Exzitonen (D^0X) ein ähnliches Temperaturverhalten (siehe Abb. 4.10a). Auch ähneln sich die DAP1-Rekombinationen der Schichten auf a-planaren Substraten in ihrer Temperaturabhängigkeit, während im Vergleich das DAP der Zn-polaren Schicht von diesem Verhalten deutlich abweicht (siehe Abb. 4.10b). Eine Zn-Terminierung des ZnO-Substrates wirkt sich demnach positiv auf die thermische Stabilität des DAP1 aus. Dieser zerfällt in diesem Fall erst ab einer Temperatur von 60 K, während sein Zerfall bei den a-planaren Proben bereits ab den ersten Temperaturerhöhungen zu beobachten ist und ab ca. 40 K stärker fortschreitet. Dies veranschaulicht Abbildung 4.10b.

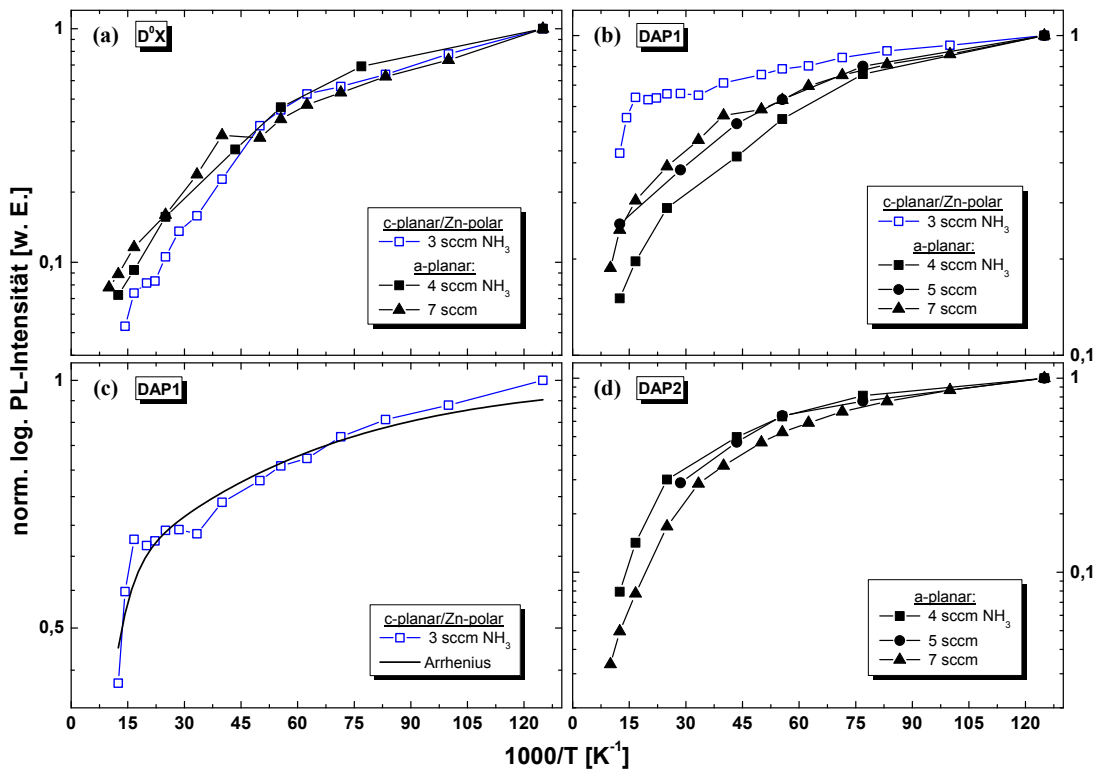


Abbildung 4.10: Arrhenius-Graphen der Rekombinationen: (a) D^0X , (b) DAP1, (c) DAP1 und (d) DAP2 der a-planaren und c-planaren Zn-polaren ZnO:N-Schichten (schwarz: a-planar, blau: Zn-terminiert).

Der Vergleich der DAP1-Arrhenius-Kurven zeigt auch, dass deren Steigung im Hochtemperaturbereich mit der Erhöhung des Ammoniakflusses abnimmt (von 4 sccm bis 7 sccm). Daraus folgt, dass die Aktivierungsenergien des daran beteiligten Komplexes größer werden (siehe Tabelle 4.2). Dies ist gleichbedeutend damit, dass der DAP1 durch einen höheren Ammoniakfluss während der Deposition gegen den Zerfall durch Temperaturänderungen stabilisiert wird.

Überraschenderweise zerfällt der, nur bei den a-planaren Proben auftretende, DAP2 mit steigenden Temperaturen schneller als der energetisch höher liegende DAP1. Dies macht der flachere Kurvenverlauf des DAP1 in Abbildung 4.10b im Vergleich zu dem des DAP2 in Abbildung 4.10d deutlich. Im Gegensatz zum DAP1 wird außerdem der DAP2 von der Erhöhung des Ammoniakflusses im Herstellungsprozess nachteilig bezüglich seiner Temperaturstabilität beeinflusst. Die Intensität des DAP2 bricht mit steigender Temperatur stärker ein, so dass diese Rekombinationsbande bereits bei niedrigeren Temperaturen aus den Spektren verschwindet als die des DAP1.

Die Aktivierungsenergien der Rekombinationen wurden nach Arrhenius mit folgender Funktion berechnet

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + \sum_i P_i e^{-\frac{E_{ai}}{k_B T}}}, \quad (4.1)$$

wobei $I(T)$: Intensität bei Temperatur T ,

I_0 : Intensität bei $T = 0$ K,

P_i : Koeffizient,

E_{ai} : i -te Aktivierungsenergie,

k_B : Boltzmann-Konstante ($8,618 \cdot 10^{-9} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$),

und T : Temperatur [K].

Mit obiger Formel 4.1 wurden je zwei Aktivierungsenergien (E_{a1} , E_{a2}) für die Rekombinationen (z. B. DAP1, DAP2) berechnet. Diese unterscheiden sich in einer Größenordnung voneinander (siehe Tabelle 4.2). Das heißt, dass der Zerfall ab einer bestimmten kritischen Temperatur schneller fortschreitet.

Die Aktivierungsenergien geben einen Hinweis darauf wie viele Zerfallsprozesse am Zerfall der betrachteten Rekombinationen beteiligt sind. Diese Prozesse können zum einen nacheinander erfolgen, wenn ein Prozess den anderen begünstigt, zum anderen aber auch parallel oder in Stufen durch verschiedene Lebensdauern.

Am Zerfall des DAP1 scheint also ein flacher (effektive-Masse-artiger) Donator beteiligt zu sein, dessen Umladungsstufe ungefähr 50 meV unter der Leitungsbandkante lokalisiert ist. Durch welchen Prozess die kleineren Aktivierungsenergien E_{a2} hervorgerufen werden wird weder in der Literatur erklärt, noch konnte dieser hier geklärt werden. Angenommen, dass diese geringe Energie von etwa 6 meV durch Konzentrationsschwankungen von Dotierstoffen oder Verunreinigungen beeinflusster Bandfluktuationen stammt, so setzt dies nach den Ergebnissen von Shklovskii und Efros voraus, dass es sich bei den verwendeten Proben um kompensierte Halbleiter handelt [81]. Die Rekombination von

N-Konzentration	E_{ai}	D^0X	DAP1	DAP2
$9,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	E_{a1}	13,2 meV	46,5 meV	n. D.
	E_{a2}	2,7 meV	3,8 meV	n. D.
$9,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	E_{a1}	38,3 meV	46 meV	20 meV
	E_{a2}	8,2 meV	6,8 meV	7 meV
$1,19 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	E_{a1}	n. D.	46 meV	25 meV
	E_{a2}	n. D.	6,4 meV	7 meV
$6,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	E_{a1}	18,4 meV	46 meV	35 meV
	E_{a2}	5 meV	5,6 meV	7 meV

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien (E_{ai}) der DAP1 und DAP2 im Vergleich mit denen des D^0X für die untersuchten Proben (oben: c-planar, Zn-polar, unten: a-planar).

Elektronen und Löchern findet dann nicht mehr zwischen diskreten Donatoren und Akzeptoren statt, sondern durch die in räumlich getrennten Potentialmulden lokalisierten Ladungen. Eine plausible Erklärung wäre, dass es sich um angeregte Zustände der beteiligten Rekombinationspartner handelt.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den temperaturabhängigen PL-Messungen (Arrhenius-Graphen) der Li-dotierten Proben von Dr. Joachim Sann (ZnO:Li, [14]) mit denen, die hier verwendeten stickstoffdotierten Proben (ZnO:N/a-ZnO), zeigt, dass die beiden DAPs nicht identisch sind. Die Aktivierungsenergien des DAP2 von ZnO:N sind deutlich kleiner als jene des Li-DAPs von ZnO:Li (siehe Tabelle 4.3). Somit ist Li als Ursache des DAP2 auszuschließen.

	E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}
DAP2	46-25 meV	7 meV	-
Li-DAP	176 meV	46 meV	5 meV

Tabelle 4.3: Vergleich der Aktivierungsenergien des Li-DAP in ZnO:Li/c-ZnO nach [14] und des DAP2 in ZnO:N/a-ZnO.

In den hier untersuchten ZnO:N-Schichten wurde zusätzlich zu der häufig bei solchen Proben beobachteten DAP-Rekombination bei 3,24 eV eine weitere energetisch tiefer gelegene DAP-Rekombination beobachtet. Diese könnte die Folge von Stickstoffkomplexen (z. B. NH_3) sein und somit im Zusammenhang mit der Stickstoffdotierung stehen. Zu bemerken ist, dass es zu dieser zusätzlichen Rekombination in ZnO:N-Schichten mit hohem ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Stickstoffgehalt kommt, die zudem auf einem unpolaren a-planaren ZnO-Substrat abgeschieden wurden.

4.2.5 m-planare ZnO:N-Schichten

Mittels der von der französischen Arbeitsgruppe mit MBE hergestellten ZnO:N-Schichten auf m-planaren ZnO-Substraten (siehe Kapitel 4.1) sollte der Stickstoffeinbau in das ZnO für diese besondere Substratorientierung untersucht werden. Insgesamt standen elf Proben zur Verfügung, die nach Herstellerangaben mit Stickstoff dotiert sein sollten. Der Stickstoffeinbau sollte angeblich mit steigender Probennummer (ZMN-844,..., -1199) zunehmen. Weitere Angaben wurden nicht gemacht, bzw. waren auch auf Nachfrage nicht zu erhalten.

Ein Indiz für den Einbau von Stickstoff in ZnO ist das Auftreten der DAP-Rekombinationen im Bereich von 3,22 eV bis 3,26 eV. Solche Rekombinationen konnten aber nur in vier der elf Proben nachgewiesen werden (ZMN-844, -1189, -1197, -1199) und es korrelierte auch nicht mit der Probennummer. Auf diese vier Proben konzentrieren sich die weiteren PL-Untersuchungen. Zunächst sei hierbei der exzitonische Spektralbereich behandelt.

PL-Messungen

Die PL-Spektren aller MBE-Proben werden von der I_{4b} -Linie (3,3621 eV), eines an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons, dominiert (siehe Abb. 4.11). Die Probe mit der nominell geringsten Stickstoffdotierung (siehe Abb. 4.11, schwarz) hingegen von der, im Vergleich mit den anderen Proben, intensitätsärmeren und breiteren I_3 -Linie (3,3665 eV). Nach Rodina et al. wird die I_3 -Linie von einem an einen ionisierten Donator gebundenem Exziton erzeugt [10]. Leider konnte bislang dessen chemische Identität nicht bestimmt werden.

Des Weiteren lassen sich in den PL-Spektren von den drei nominell stärker dotierten Proben in Abbildung 4.11 (dunkelgrau, grau und hellgrau) die für ZnO ebenso typischen Rekombinationen I_{5a} , I_3 , I_1 und I_0 finden³. Trotz nominell zunehmender Stickstoffkonzentration ändern sich deren Ausprägungen und Intensitäten von Probe zu Probe kaum. Zu bemerken ist außerdem, dass sich bereits bei 4 K das freie Exziton (FX) bei 3,378 eV deutlich abhebt. Im Spektrum der Probe ZMN1189 lässt sich sogar das freie Exziton des zweiten Valenzbandes (FX_B) bei 3,381 eV erahnen.

Abbildung 4.12 zeigt den Bereich des PL-Spektrums, der dem Stickstoff-DAP zugeschrieben wird. Der Abstand der blauen Hilfslinien entspricht dem Phononenabstand von 72 meV.

Die Energiepositionen des DAP-Komplexes im Probenvergleich unterscheiden sich kaum und liegen im Bereich der Literaturwerte zwischen 3,235 eV und 3,24 eV, z. B. [9, 22]. Die ZPL des DAPs der Probe mit der nominell geringsten Stickstoffkonzentration, ZMN844, ist um ~ 15 meV zu höheren Energien verschoben und auch breiter als die der anderen, was womöglich auf eine bessere Kristallqualität zurückzuführen ist.

³ Eine Übersicht über die exzitonischen Rekombinationslinien von ZnO nach Referenz [48] zeigt Tabelle 3.1.

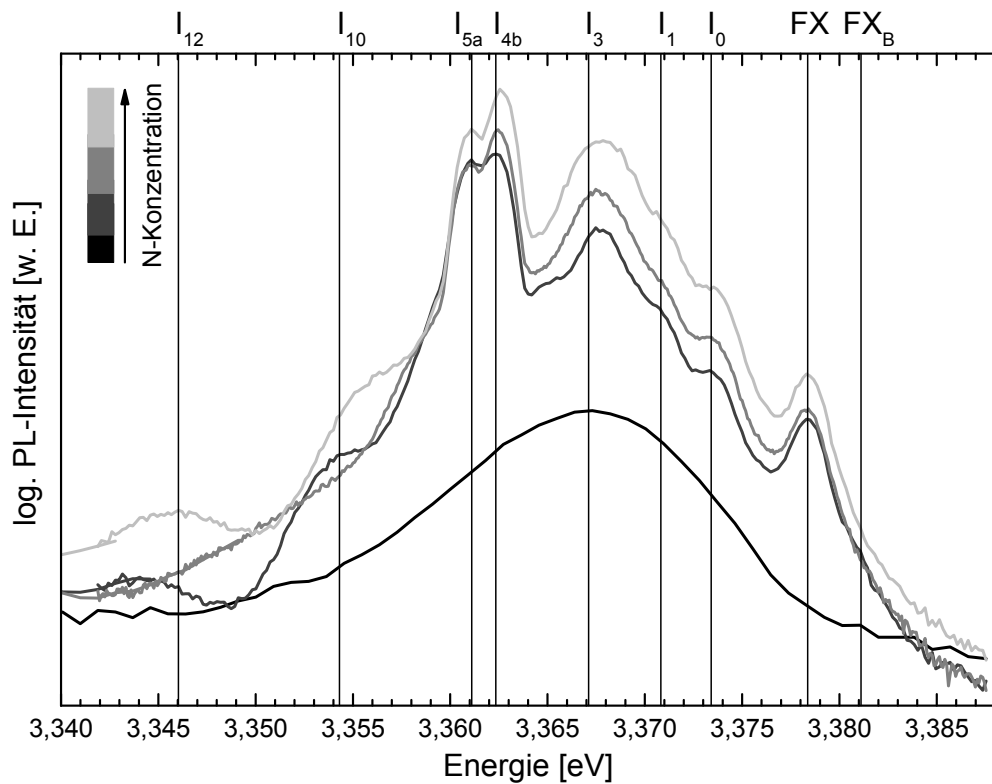


Abbildung 4.11: Detail-PL-Spektren vom exzitonen Bereich von ZnO:N auf m-polaren ZnO bei 4 K; (schwarz: ZMN844, dunkelgrau: ZMN1189, grau: ZMN1198 und hellgrau: ZMN1199).

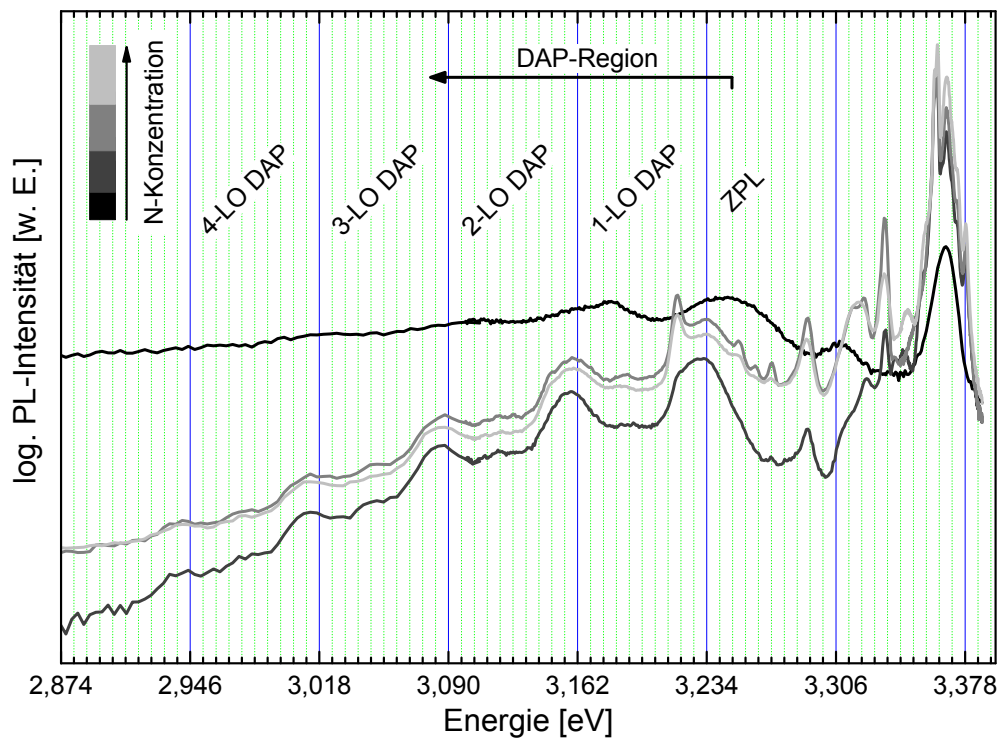


Abbildung 4.12: Übersicht über die DAP-Rekombinationen. Der Abstand zwischen den blauen Vertikalen entspricht der Phononbindungsenergie; (schwarz: ZMN844, dunkelgrau: ZMN1189, grau: ZMN1197 und hellgrau: ZMN1199; Skalenschritte: 7,2 meV).

Aufgrund der von den ZnO:N-Schichten auf polaren ZnO-Substraten bekannten Inhomogenität der Schichten wurden die m-planaren ZnO:N-Schichten unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Es zeigte sich, dass die Probenoberflächen ebenfalls nicht homogen sind. Während der Herstellung haben sich sogenannte *Cluster*, also Anhäufungen von Kristalliten, auf der Probenoberfläche gebildet. Diese Cluster sind willkürlich und weit über die Flächen der Proben verteilt. Auf den Flächen zwischen diesen Bereichen sind teils Körner zu sehen, teils aber auch nur eine glatte Oberfläche (häufiger). Abbildung 4.13 zeigt Mikroskopieaufnahmen der untersuchten Proben von Clustern (obere Zeile) und weniger stark mit Körnern besiedelte Zwischenflächen (untere Zeile). Die von Dr. Thomas Sander durchgeführten Raman-Untersuchungen an diesen Proben haben ergeben, dass das Auftreten der typischen Stickstoff-Raman-Moden davon abhängt, ob die Anregung auf einem Clusterbereich oder auf einem „glatten“ Bereich der Proben erfolgt [82]. Stickstoff-Raman-Moden treten nur dann deutlich in den Spektren auf, wenn auf einem Clusterbereich angeregt wird. Andernfalls nur schwach oder gar nicht. Dies legt nahe, dass es sich bei diesen Clustern um Ansammlungen von ZnO:N-Kristalliten, wenn nicht sogar um ZnN-Kristallite, handelt.

Um zu überprüfen, ob die Photolumineszenz dieser Proben ebenfalls von der „Besiedlungsdichte“ abhängt, wurden an diesen Proben am Raman-Aufbau PL-Messungen an den in Abbildung 4.13 gezeigten Stellen durchgeführt. Die aufgenommenen PL-Spektren verhielten sich gleich, es wurde kein Einfluss der „Besiedlungsdichte“ festgestellt. Auch der Vergleich zwischen den PL-Spektren, die am PL-Messplatz aufgenommen wurden mit denen der am Raman-Messplatz aufgenommenen PL-Spektren zeigten lediglich geringe Unterschiede, die auf die Unterschiede der Messapparaturen, wie verschiedene Detektoren (Raman-(PL)-Messaufbau: CCD⁴-Sensor, PL: Photomultiplier), zurückgeführt werden können.

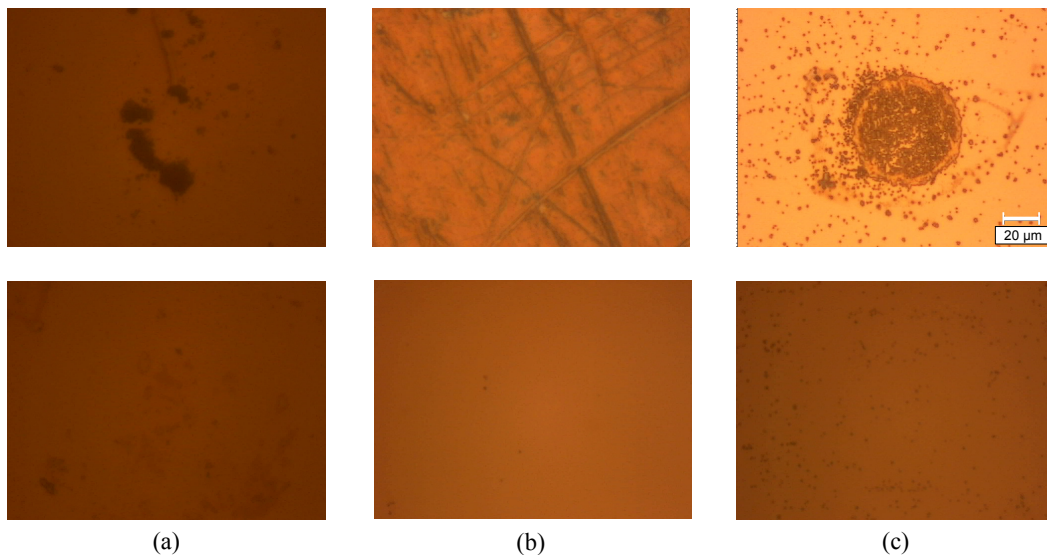


Abbildung 4.13: Mikroskopieaufnahmen dreier der N-dotierten MBE-Proben an verschiedenen Stellen der Oberfläche (oben Clusterbildung, unten reguläre Fläche). (a) nominell niedrigst-dotierte Probe und (c) nominell höchst-dotierte Probe. Bei (b) konnte keine Clusterbildung festgestellt werden, jedoch deutliche Kratzer auf der Oberfläche; (Maßstab siehe (c) oben).

⁴ engl.: Charge-Coupled Device = ladungsgekoppeltes Bauteil

4.3 Fabry-Perot-Interferenzen

Zum Ende des Abschnitts über die Charakterisierung des ZnO soll noch die Emission einer Probe erwähnt werden, die einige Besonderheiten aufweist. In den meisten bisher beschriebenen ZnO-Schichten werden dominant die Rekombinationen gebundener Exzitonen und schließlich freier Exzitonen beobachtet. Bei tiefen Temperaturen können Letztere allerdings nur an sehr reinen Proben in merklicher Intensität detektiert werden.

Die in Abbildung 4.14 dargestellte Probe zeigte ein stark davon abweichendes Verhalten. Die Probe wurde mit MBE in der Arbeitsgruppe von Dr. Jean-Michel Chauveau am CNRS in Valbonne hergestellt. Sie besteht aus einem Schichtsystem, das auf einem m-planaren ZnO-Substrat abgeschieden wurde. Im einzelnen sind dies eine 50 nm dicke ZnO-Pufferschicht auf die eine weitere Pufferschicht aus 60 nm ZnMgO folgt worauf schließlich eine undotierte 1080 nm dicke ZnO-Schicht abgeschieden wurde.



Abbildung 4.14: Schematische Darstellung einer ZnO-Schicht auf m-planarem ZnO.

Die Pufferschichten dienen zur Optimierung des Kristallwachstums und als Diffusionsbarriere für Verunreinigungen der letzten Schicht.

Emissionen aus den Pufferschichten sind nicht zu erwarten, bzw. wären breit und unstrukturiert. Im Gegensatz hierzu sind die Rekombinationen gebundener Exzitonen zu beobachten (Abbildung 4.15: Die Positionen von I_6 und I_{8a} wurden im Spektrum der Probe markiert, weitere Zuordnungen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.).

Oberhalb der Energien der gebundenen Exzitonen sind intensive und breite Oszillationen der Emissionsintensität zu sehen. Sie enden bei 3,3763 eV und 3,3783 eV in zwei Linien, die in der Abbildung mit FX_T und FX_L bezeichnet sind. Die Vermutung, dass es sich um die an das A- und B-Valenzband gebundene Exzitonen handelt, liegt nahe. Doch ihre hohe Intensität und ihr energetischer Abstand sprechen dagegen. Eine konsistentere Beschreibung dieser beiden Linien bietet das weiter vorne in dieser Arbeit vorgestellte Polaritonenkonzept, durch das diese Rekombinationen den an das A-Valenzband gebundenen longitudinalen (AFX_L) und transversalen (AFX_T) Polaritonen zugeordnet werden.

Energiepos. [eV]	Linie
3,3783	FX_L
3,3763	FX_T
3,3627	I_4
3,3618	X_1
3,3614	I_5
3,3608	I_6
3,3606	I_{6a}
3,3601	I_7
3,3594	I_{8a}
3,3574	„?“
3,3561	-
3,3549	-

Tabelle 4.4: Linienzuordnung der beobachteten Rekombinationen gebundener Exzitonen einer ZnO/ZnMgO/ZnO-Pufferschicht auf einem m-planaren ZnO-Substrat mit Hilfe von Tabelle 3.1.

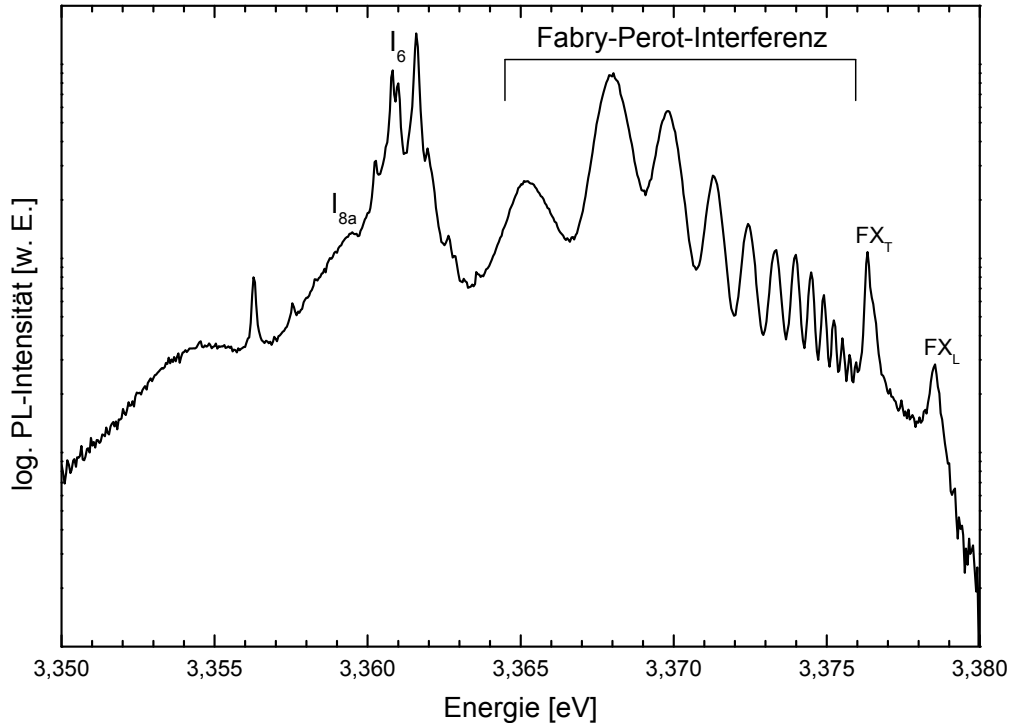


Abbildung 4.15: PL-Spektrum eines ZnO-Schichtsystems mit Fabry-Perot-Interferenz bei 4 K.

Die Oszillationen im Bereich zwischen den Polaritonen und den gebundenen Exzitonen können durch Fabry-Perot-Interferenzen erklärt werden. In anderen Halbleitersystemen (CdS, CdSe, PbI₂, GaAs, GaN, ZnSe) wurden sie schon häufiger in Absorption oder Reflexion beobachtet, in der Lumineszenz jedoch weit weniger [83–88].

Einen Hinweis darauf, dass alle Oszillationen durch das gleiche Phänomen hervorgerufen werden, gibt die Messung der Temperaturabhängigkeit der PL (Abb. 4.16). Im Temperaturbereich zwischen 8 K und 120 K verschieben alle Oszillationen in gleicher Weise zu niedrigeren Energien (durch die gestrichelten Linien in Abb. 4.16 angedeutet). Die Verschiebung beträgt ca. 10 meV, was sehr ähnlich zur Bandlückenverschiebung von 12 meV für den entsprechenden Temperaturbereich ist.

Die Interferenzminima sind durch die Bedingung der Gleichung

$$2 \cdot n \cdot d = \lambda \cdot N \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad (4.2)$$

festgelegt. Dabei ist d die Dicke des Kristalls, n der Brechungsindex, λ die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes und N die Ordnung der Interferenz.

Um die Vermutung, dass es sich um Fabry-Perot-Interferenzen handelt, festigen zu können, wurde die Dispersion der Interferenzmoden dieser Probe mit denen, die in der Literatur zu finden sind, verglichen. Dazu wurden die Maxima mit einem Index N num-

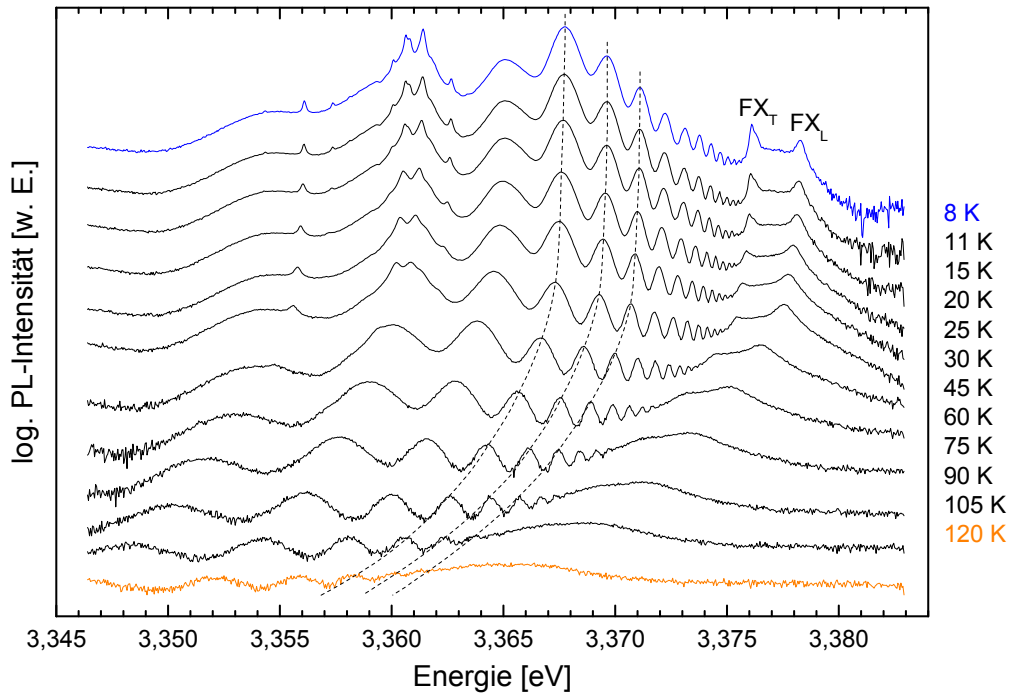


Abbildung 4.16: Temperaturabhängige PL-Messungen (8 K bis 120 K) an Exziton-Polariton-Oszillationen, zur besseren Übersicht mit Ordinatenversatz dargestellt. Hilfslinien (gestrichelt) markieren die T -abh. Verschiebung der Fabry-Perot-Moden; $FX_{L/T}$ verschieben in ähnlicher Weise mit zunehmender Temperatur in Richtung kleinerer Energien.

meriert und den Energiepositionen entsprechend zugeordnet. Mit obiger Bedingung 4.2 wurde Gleichung 3.26 zu

$$k = \frac{N\pi}{d} \quad (4.3)$$

umgestellt, so dass dann die Wellenzahl k für eine Schichtdicke $d = 1080$ nm der ZnO-Schicht bestimmt werden konnte (Abb. 4.17, schwarze Symbole). Der von Wagner et al. für ZnO bei 2 K berechnete transversale optische Ast der Exziton-Polariton-Dispersion wurde in der linken Teilabbildung von Abbildung 4.17 (schwarze Kurve) verwendet und mit der hier untersuchten Probe verglichen, [89]. Nach Angleichen des Index N wurde ermittelt, dass es sich bei den zu beobachtenden Oszillationen um die Moden der Ordnungen $N = 32$ bis $N = 20$ handelt (in Richtung kleinerer Energien), während die Moden niedrigerer Ordnung von der Rekombination der gebundenen Exzitonen um I_5 überlagert werden (Abb. 4.17, rechts).

Abbildung 4.17 zeigt zusätzlich die Spektren für Temperaturen von 30 K (blau) und 60 K (rot), sowie der dazugehörigen Dispersion (links; ■: 30 K, ○: 60 K).

Anhand des Dispersionsverlaufs lässt sich auch hier erkennen, dass es sich um Exziton-Polaritonen (siehe Kapitel 3.1.7) handelt.

Mit zunehmender Messtemperatur verschwinden die Fabry-Perot-Moden. Dies liegt daran, dass die durch Fabry-Perot-Interferenz erzeugten Polaritonen mit den durch die thermische Anregung verursachten Phononen wechselwirken. Die Schichtgrenze wird sozusagen durch die in Schwingung versetzten Atome unscharf und macht Interferenz an der Schicht unwahrscheinlich.

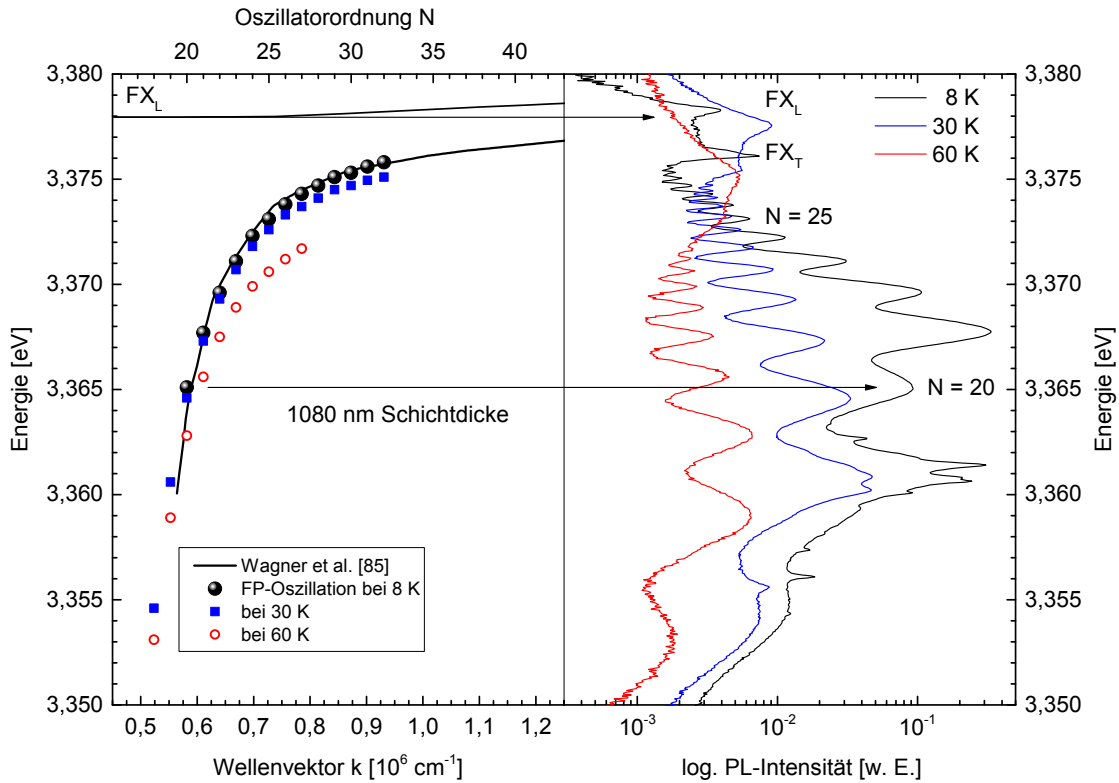


Abbildung 4.17: Exziton-Polariton-Dispersion (links) für Temperaturen von 8 K, 30 K und 60 K (●, ■ und ○) und die dazugehörigen PL-Spektren der Oszillationen (rechts).

Resümee der PL-Untersuchungen an ZnO:N-Schichten

In den frühen Arbeiten zur Stickstoffdotierung von ZnO zeichnete sich eine Korrelation zwischen dem Stickstoffeinbau und dem Auftreten einer Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination mit einer Nullphonon-Lage bei 3,24 eV ab. Die Proben waren seinerzeit auf Saphirsubstraten mit GaN-Zwischenschichten, sogenannten „Templates“, hergestellt worden. Durch die Verwendung von ZnO-Einkristallsubstraten wurde erhofft

- a) eine verbesserte Qualität der Epitaxieschichten und
- b) einen höheren Stickstoffeinbau zu erreichen.

In beiden Fällen wurden die Erwartungen nicht erfüllt. Nach wie vor dominieren verschiedenste Donator-gebundene-Exzitonen die Photolumineszenzspektren. Die Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination tritt nur sporadisch auf. Es konnten Hinweise darauf gewonnen werden, dass sie vorwiegend in Probenbereichen schlechter kristalliner Qualität zu finden ist. Zusätzlich konnte in PL-Spektren von ZnO:N-Schichten, die auf unpolaren ZnO-Substraten abgeschieden wurden, eine weitere (niederenergetischere) DAP-Rekombination beobachtet werden. Dies deutet auf die Bildung von Komplexen mit der Beteiligung von Stickstoff hin.

Andererseits belegt die Beobachtung der Polaritonen-Effekte und der Fabry-Perot-Interferenzen, dass es durchaus möglich ist, ZnO-Schichten in exzellenter Qualität durch die Molekularstrahlepitaxie herzustellen.

5 Charakterisierung von Zinksulfid

Im Folgenden werden hetero- und homoepitaktische ZnS-Schichten mittels Photolumineszenz charakterisiert. Die untersuchten hetero- und homoepitaktischen Zinksulfidproben wurden am I. Physikalischen Institut von Dipl.-Phys. Gunther Haas mittels einer horizontalen CVD-Anlage hergestellt (Kapitel 2.1).

Für die *heteroepitaktischen* ZnS-Proben wurde Galliumphosphid (GaP) als Substrat gewählt, da dieses eine geringe Gitterfehlpassung (0,8 %) für kubisches ZnS bietet. Neben der idealen (100)-Kristallorientierung wurden auch GaP-Substrate der Orientierungen (110) und (111) verwendet, um die Herstellung von hexagonalen ZnS-Schichten bzw. Mischphasen auf kubischen Substraten nachzuweisen.

Die Abscheidung der *homoepitaktischen* ZnS-Schichten erfolgte auf ZnS-Einkristallsubstraten der Orientierungen (100) und (110). Von Interesse war, ob sich die (PL-)Eigenschaften der homoepitaktischen Schichten von denen der heteroepitaktischen Schichten markant unterscheiden.

5.1 Vorcharakterisierung

Zunächst soll ein repräsentativer Überblick über die strukturellen Eigenschaften der ZnS-Schichten gegeben werden. Die ZnS-Schichten wurden mit XRD (θ - 2θ -Geometrie), XRR und AFM auf ihre Kristallqualität, -orientierung und Rauigkeit hin untersucht. Die Schichtdicken wurden u.a. durch die Aufnahme von Bruchkantenbildern mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vermessen oder mittels auftretender Interferenzen in Transmissionsspektren berechnet („Peak-to-Peak-Methode“).

Die heteroepitaktischen Schichten auf (100)-GaP-Substraten zeigen wie erwartet XRD-Reflexe, die auf die kubische Phase von ZnS hinweisen. Neben diesen Reflexen sind keine weiteren zu sehen. Daher kann eine ZnS-Mischphase ausgeschlossen werden. Da die Kristallqualität der Schichten in der Regel abhängig von der Depositionstemperatur (T_{Depo}) ist, kann durch den Vergleich von T_{Depo} mit der FWHM der XRD-Reflexe die optimale T_{Depo} bestimmt werden. So zeigt Abbildung 5.1, dass die beste Schichtqualität bei einer Depositionstemperatur von 550 °C erzielt wurde, was gleichzeitig auch zu der größten Schichtdicke führte (60 sccm H₂S-Fluss, $t_{\text{Depo}} = 5$ h, [24])¹.

Eine Untersuchung mit Röntgenreflektometrie (XRR) ergab bei ausreichender Dicke (15,5 µm) eine FWHM des (100)-Reflexes bis zu 150 arcsec (in der Regel > 200 arcsec), was auf eine gute Kristallinität der Schicht hindeutet (siehe Abb. 5.2a).

¹ Soweit im Folgenden nicht anders erwähnt, wurde die Zinkreservoirtemperatur T_{Zn} auf 460 °C eingestellt und nicht variiert.

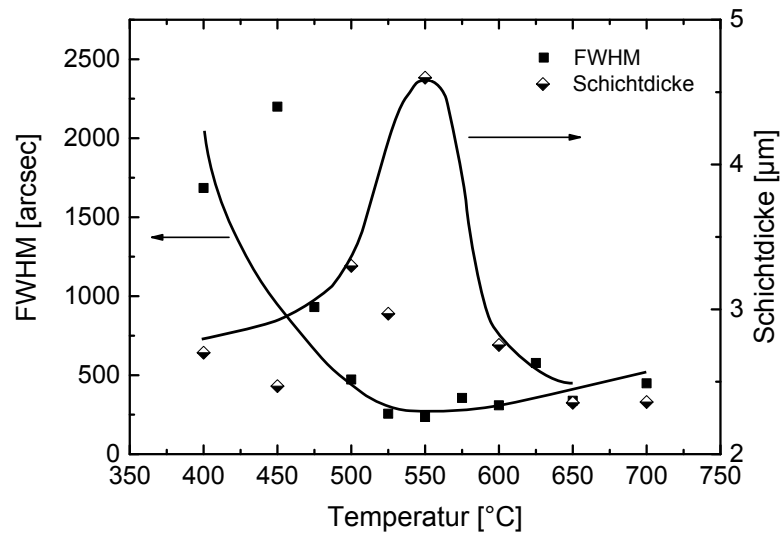


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der FWHM des (100)-Reflexes und der Schichtdicke von der Depositionstemperatur von ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat [24].

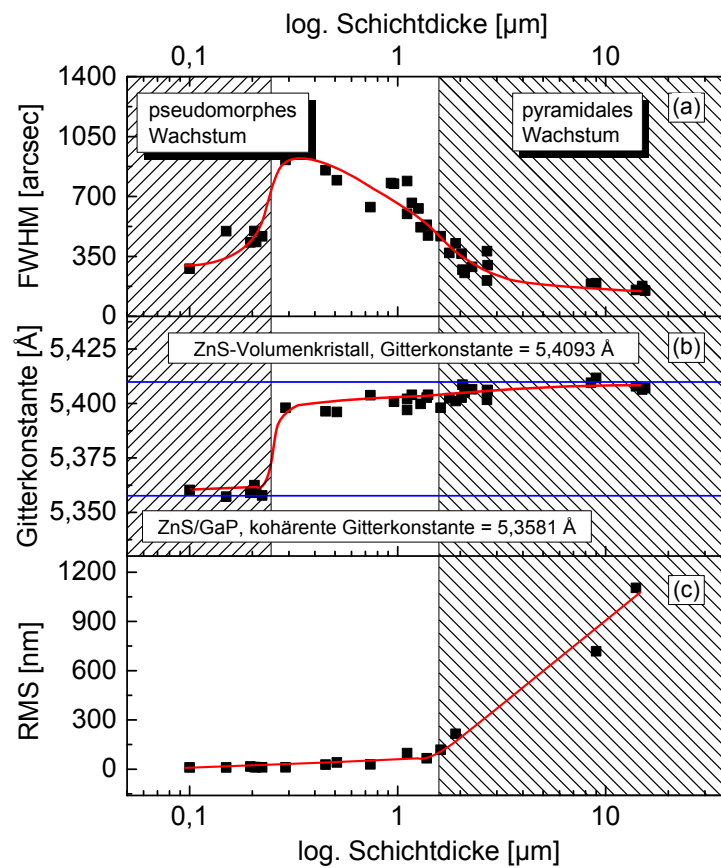


Abbildung 5.2: Übersicht über die Abhängigkeit der FWHM des (100)-Reflexes (a), Gitterkonstante (b) und Rauigkeit (RMS) (c) von der Schichtdicke von ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat. Bereiche kohärenter und pyramidalen Deposition sind durch gegensätzliche Schraffur markiert [24].

Ebenfalls kann aus Abbildung 5.2b abgeleitet werden, dass sich die Gitterkonstante der ZnS-Schicht mit zunehmender Schichtdicke der eines ZnS-Volumenkristalls annähert. Auffällig ist hier ein Sprung der Gitterkonstante von ca. $5,3581 \text{ \AA}$ auf $5,4 \text{ \AA}$ bei einer Schichtdicke von 250 nm . Ab dieser Schichtdicke scheint die ZnS-Schicht zu relaxieren. Gleichzeitig erreicht die FWHM ihr Maximum von ungefähr 875 arcsec . Dies ist nach Nam et al. auf die Entstehung von Fehlstellen zurückzuführen [90]. Ab diesem Punkt nähert sich die Gitterkonstante der ZnS-Schicht mit zunehmender Schichtdicke an die von ZnS-Volumenmaterial an. Im Vergleich zu FWHM und Gitterkonstante verhält sich die Rauigkeit (RMS^2) der ZnS-Schichten bis zu einer Schichtdicke von $1,5\text{-}2 \text{ \mu m}$ nahezu konstant ($< 50 \text{ nm}$) und nimmt danach deutlich zu ($> 1 \text{ \mu m}$).

AFM-Aufnahmen dieser Schichten zeigen, wie in Abbildung 5.3 abgebildet, dass sich mit zunehmender Schichtdicke ($0,68 \text{ \mu m}$ bis $15,5 \text{ \mu m}$) deren Struktur verändert. Aus zunächst kleinen Kristalliten bei einer Schichtdicke von $0,68 \text{ \mu m}$ (Abb. 5.3a), bilden sich bei einer Schichtdicke von $15,5 \text{ \mu m}$ invertierte Pyramiden aus (Abb. 5.3d), wodurch sich auch die höhere Rauigkeit erklären lässt.

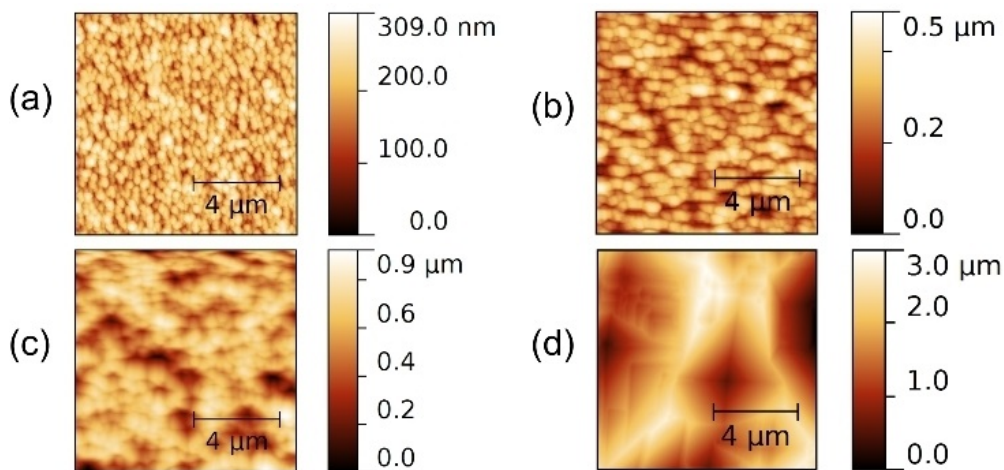


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahmen von unterschiedlich dicken ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat, die bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden: (a) $d = 0,68 \text{ \mu m}$, (b) $d = 1,38 \text{ \mu m}$, (c) $d = 1,83 \text{ \mu m}$ und (d) $d = 15,5 \text{ \mu m}$, [24].

Die ZnS-Schichten auf (110)- und (111)-GaP-Substraten wurden gleichermaßen charakterisiert. In den Röntgendiffraktogrammen der auf (110)-GaP-Substraten hergestellten ZnS-Schichten konnte auch keine weitere Phase des ZnS festgestellt werden, d. h. es liegt bei diesen Schichten nur die kubische Phase vor. Allerdings zeigen die Diffraktogramme der auf (111)-GaP-Substraten hergestellten Schichten eindeutige Reflexe der hexagonalen Phase des ZnS.

² engl.: **Root Mean Square** = Quadratisches Mittel; hier: QM von Höhen und Tiefen über eine bestimmte Fläche.

Die beste Kristallqualität für ZnS-Schichten auf (110)-GaP-Substrat, gemessen durch die FWHM der (110)-XRD-Reflexe (Abb. 5.4a), wird bei einer Substrattemperatur von 525 °C erreicht (FWHM 330 arcsec)³, während die Rauigkeit (Abb. 5.4b) bis zu einer Substrattemperatur von 550 °C um 150 nm schwankt und bei höheren Temperaturen deutlich zunimmt (ca. 400 nm bei 600 °C). Dies liegt daran, dass höhere Temperaturen ein Kornwachstum begünstigen. D. h. die Rauigkeit der Schicht wird durch die zunehmende Korngröße verstärkt. Für die Herstellung von qualitativ guten (110)-orientierten ZnS-Schichten ist also auf der verwendeten Epitaxieanlage eine Temperatur von 525 °C optimal. Es zeigte sich, dass sich eine geringe Wachstumsrate ebenfalls positiven Einfluss auf die Qualität der Schichten und sich nahezu temperaturinvariant auf deren FWHM auswirkt (blaue Punkte in Abb. 5.4a).

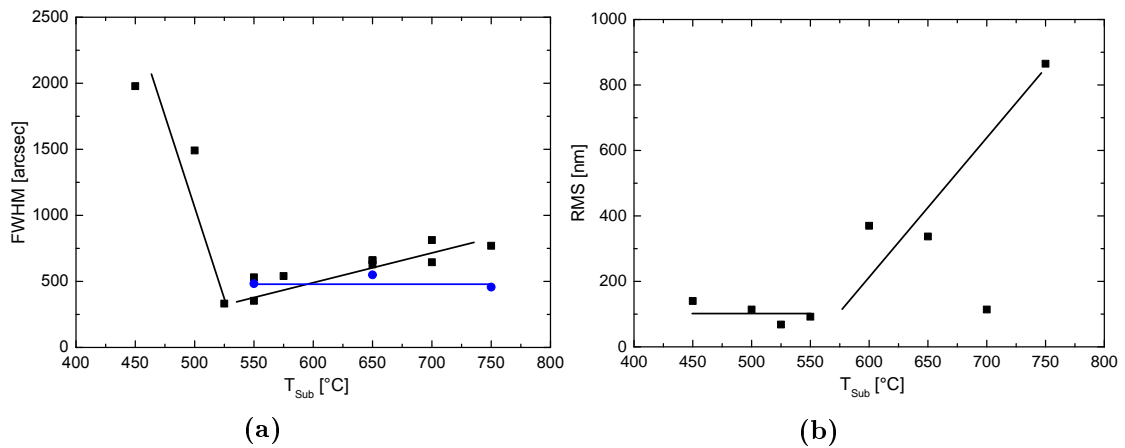


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der (a) FWHM des (110)-Reflexes und der (b) Rauigkeit (RMS) von der Substrattemperatur von ZnS-Schichten auf (110)-GaP-Substrat. Die blauen Punkte in (a) entsprechen der FWHM von Schichten, die mit einer geringen Wachstumsrate hergestellt wurden.

Eine Auswahl der zur Bestimmung der Rauigkeit aufgenommenen AFM-Bilder zeigt Abbildung 5.5. Die bei einer Substrattemperatur von 525 °C hergestellte ZnS-Schicht zeigt eine „kolumnare“ Oberfläche (Abb. 5.5a). Ab einer Substrattemperatur von 550 °C siedeln sich kleine, ca. 500 nm große, Kristallite auf einer sonst geschlossen wirkenden Schicht an (Abb. 5.5b). Deren Anzahl pro Fläche nimmt ebenso wie deren Größe mit zunehmender Depositionstemperatur (Abb. 5.5c-d) zu, bis sie schließlich zusammenwachsen. Dies bestätigt das gezeigte Verhalten der Rauigkeit in Abb. 5.4b. Da diese Oberflächenstruktur über einen großen Parameterbereich beobachtet werden konnte, wird davon ausgegangen, dass sie charakteristisch für auf (110) orientiertes GaP abgeschiedenes ZnS ist.

Die XRD-Diffraktogramme der auf (111)-GaP-Substraten hergestellten ZnS-Schichten zeigten Röntgenreflexe kubischen und hexagonalen ZnS. Folglich handelt es sich bei diesem Material um eine Mischphase.

³ Die Temperatur des Zinkreservoirs wurde auf 460 °C eingestellt und nicht variiert.

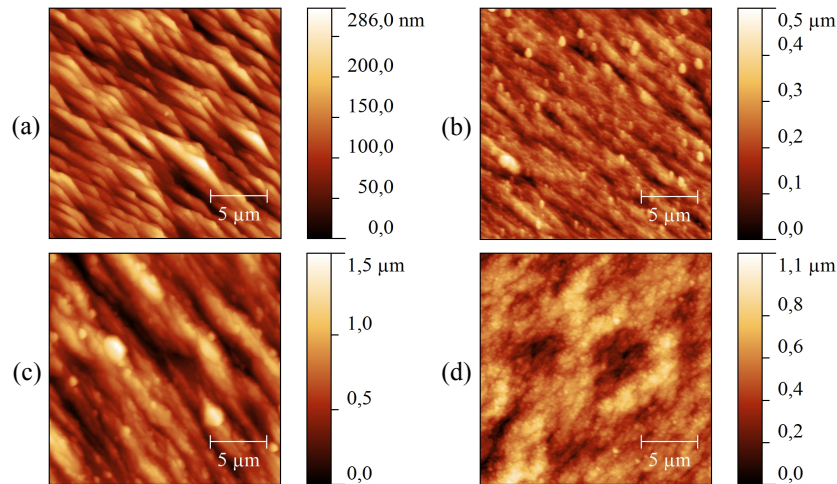


Abbildung 5.5: AFM-Aufnahmen von ZnS-Schichten auf (110)-GaP-Substrat, die bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellt wurden: (a) $T_{\text{Depo}} = 525\text{ °C}$, (b) $T_{\text{Depo}} = 550\text{ °C}$, (c) $T_{\text{Depo}} = 600\text{ °C}$ und (d) $T_{\text{Depo}} = 700\text{ °C}$.

Aus den erhaltenen Diffraktogrammen konnten die Gitterkonstanten a_{kub} , a_{hex} und c bestimmt werden (Abb. 5.6). In Abbildung 5.6a ist der Einfluss der Depositionstemperatur auf die Gitterkonstanten a_{kub} und a_{hex} dargestellt. Die kubische Gitterkonstante a_{kub} liegt über dem gesamten Temperaturbereich (500-750 °C) konstant auf dem aus der Literatur bekannten Wert von $5,4053\text{ Å}$ (siehe Tab. 1.2), während die hexagonale Gitterkonstante a_{hex} bis 600 °C unterhalb des Literaturwertes um ca. $5,4\text{ Å}$ verläuft und ab 700 °C darüber (ca. $5,42\text{ Å}$) liegt. Abbildung 5.6b zeigt analog zu Abbildung 5.6a die Abhängigkeit der Hauptachse c der hexagonalen Phase von ZnS von der Depositionstemperatur. Die berechneten Werte für c liegen nahezu konstant um einen Wert von ca. $6,243\text{ Å}$, also $0,0143\text{ Å}$ unterhalb des Literaturwertes von $6,2573\text{ Å}$.

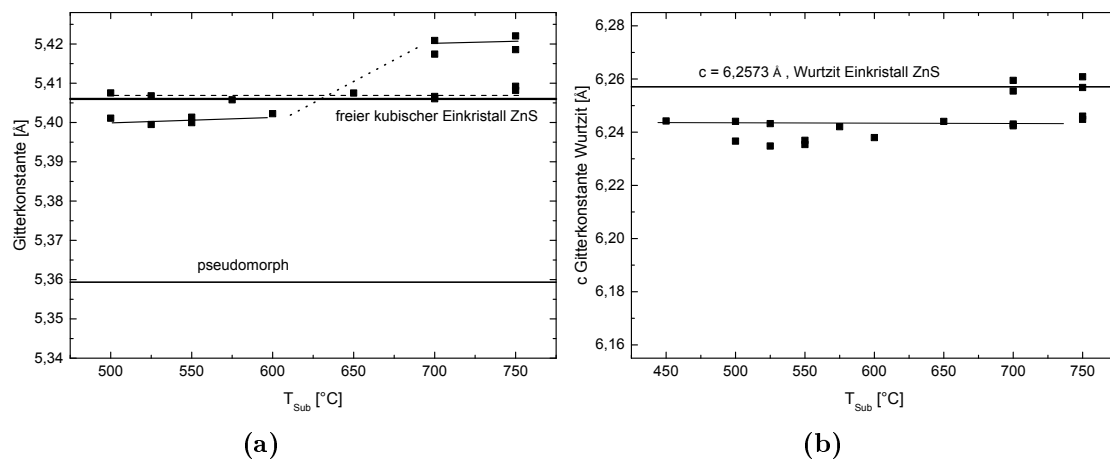


Abbildung 5.6: Aus XRD-Messungen bestimmte Gitterkonstanten der kubischen und der hexagonalen Phase der Mischphase der ZnS-Schicht auf (111)-GaP in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

An Hand der Halbwertsbreite der (111)-Röntgenreflexe zeigte sich außerdem, dass mit steigender Substrattemperatur T_{Sub} die Qualität der Schichten positiv beeinflusst wird (siehe Abb. 5.7). Die besten Ergebnisse konnten bei Substrattemperaturen von 700 °C und 750 °C erzielt werden. Eine weitere Verbesserung dieser Werte ist durch eine geringere Wachstumsrate⁴ bei hohen Temperaturen möglich. Repräsentiert wird dies durch die blauen Punkte in Abbildung 5.7. Ein analoges Verhalten war bereits für ZnS-Schichten auf (110)-GaP beobachtet worden (vgl. Abb. 5.4b).

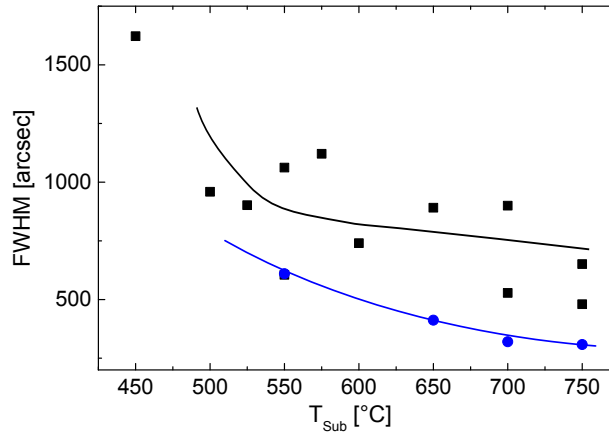


Abbildung 5.7: FWHM der (111)-Röntgenreflexe von ZnS-Schichten auf (111)-GaP-Substrat, die bei verschiedenen Substrattemperaturen und Zn-Verdampfungsraten hergestellt wurden. Die schwarzen Quadrate repräsentieren hohe Verdampfungsraten (0,3 mg/h) und die blauen Punkte niedrige Verdampfungsraten (0,06 mg/h).

5.1.1 Homoepitaktisches ZnS

Ein Blick auf die Eigenschaften homoepitaktischer ZnS-Schichten, die ebenfalls auf verschieden orientierten ZnS-Substraten⁵ hergestellt wurden, zeigt denen der heteroepitaktischen Schichten ähnelnde Ergebnisse.

Wie zu erwarten zeigen die Röntgen-Diffraktogramme, dass alle ZnS-Schichten auf beiden Substratorientierungen frei von hexagonalen Strukturen sind. Die FWHM der XRD-Reflexe liegt im besten Fall⁶ einer ZnS-Schicht auf (110)-ZnS bei 60 arcsec, während sie für den Fall einer mit ähnlichen Parametern hergestellten Schicht⁷ auf (100)-ZnS-Substrat noch 256 arcsec beträgt.

Die Rauigkeit von ZnS auf (110)-ZnS-Substraten wird mit zunehmender Substrattemperatur kleiner. Sie konnte von über 200 nm bei einer Substrattemperatur T_{Sub} von 550 °C auf ca. 100 nm ab $T_{\text{Sub}} = 650$ °C verbessert werden. Dies ist entgegengesetzt der bei (110)-GaP-Substraten festgestellten Systematik, dass ab einer Substrattemperatur um 570 °C die Rauigkeit stark zunimmt.

⁴ Erzielt durch eine geringe Zn-Verdampfungsrate in Folge einer Abstandsveränderung vom Zn-Reservoir zum Substrat

⁵ (100) und (110)

⁶ $T_{\text{Depo}} = 750$ °C, $T_{\text{Zn}} = 390$ °C, $t_{\text{Depo}} = 5$ h, $\text{H}_2\text{S} = 50$ sccm

⁷ $T_{\text{Depo}} = 750$ °C, $T_{\text{Zn}} = 390$ °C, $t_{\text{Depo}} = 7$ h, $\text{H}_2\text{S} = 50$ sccm

Durch Nachpolieren der Substrate⁸ konnte eine deutliche Verbesserung der Rauigkeit erzielt werden. Beispielsweise von vorherigen 2,5 nm auf 0,17 nm, was bei den epitaktischen Schichten auf diesen Substraten zu Rauigkeiten von zunächst 110 nm auf 21 nm reduziert werden konnte (dies hatte allerdings keinen positiven Einfluss auf die PL-Eigenschaften).

5.2 Photolumineszenzmessungen an epitaktischem Zinksulfid

5.2.1 Photolumineszenzeigenschaften heteroepitaktischer ZnS-Schichten

Auch mit Hilfe von PL-Messungen (bei 4,2 K) wurden die Einflüsse der Substratorientierung auf die darauf abgeschiedene ZnS-Schicht untersucht. Insbesondere ist es möglich, Mischphasen zu beobachten, da in solchen Fällen exzitonische Rekombinationslinien in der Nähe der Bandlücke von hexagonalem und kubischem ZnS in ein und dem selben PL-Spektrum auftreten. Anhand der Halbwertsbreite dieser Rekombinationslinien kann dann indirekt auf die Qualität der ZnS-Schicht geschlossen werden. Das Intensitätsverhältnis zwischen den exzitonischen Rekombinationslinien der beiden Phasen gibt ebenfalls Aufschluss über das Mischungsverhältnis der Mischphase. Je mehr Intensität die Rekombination einer der Phasen gegenüber der anderen hat, desto größer ist ihr Anteil an der Mischphase. Quantitative Aussagen sind so allerdings nicht möglich.

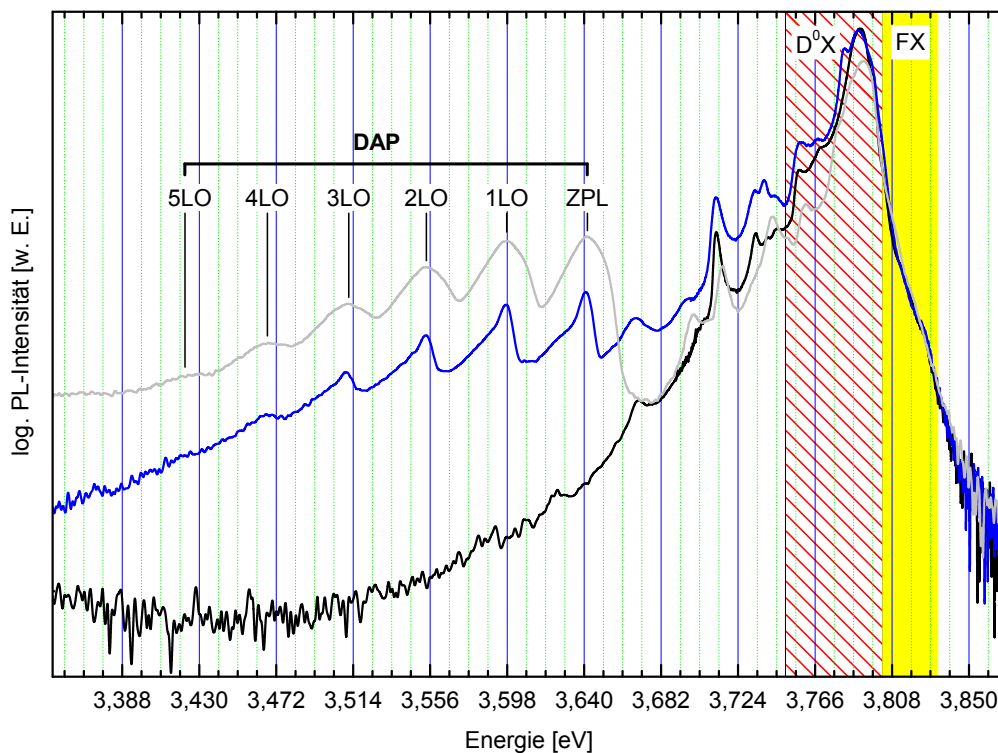


Abbildung 5.8: PL-Spektrum heteroepitaktischer ZnS-Schichten verschiedener Dicke (9 μm (blau) und 22 μm (schwarz)) auf (100)-GaP-Substrat im Vergleich mit einem (100)-ZnS-Substrat (grau) von CrysTec. Die Skalierung der Abszisse entspricht der Energie der optischen Phononen von ZnS (42 meV).

⁸ Die bereits ab Werk poliert zur Verfügung gestandenen Substrate wurden bei Novasic vor dem Epitaxieprozess noch einmal poliert.

PL-Spektren kubischer ZnS-Schichten, also solchen, die auf (100)-GaP-Substraten abgeschiedenen wurden, zeigen wie zu erwarten Rekombinationslinien kubischen Materials (um 3,78 eV). In Abbildung 5.8 sind die PL-Spektren zweier heteroepitaktischer ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat im Vergleich zu dem eines (100)-ZnS-Substrates (grau) abgebildet. Die beiden ZnS-Schichten unterscheiden sich in ihrer Schichtdicke, 9 μm (blau) und 22 μm (schwarz). Dominiert werden diese PL-Spektren von einer Rekombinationslinie bei 3,791 eV, während die dominierende Spektrallinie des (100)-ZnS-Substrates bei 3,792 eV liegt (rot schraffierter Bereich in Abb. 5.8). Nach Taguchi et al. wird diese Rekombination (3,791 eV) durch ein Exziton, das an einen neutralen Donator gebunden ist (D^0X) verursacht [63]. Daneben sind in der Flanke zu höheren Energien ansatzweise mehrere Rekombinationslinien zu erkennen (gelb markierter Bereich in Abb. 5.8). Diese werden von freien Exzitonen (FX) erzeugt und liegen bei 3,803 eV, 3,814 eV und 3,825 eV. Außerdem können sechs weitere Rekombinationslinien gebundener Exzitonen zwischen 3,798 eV und 3,706 eV beobachtet werden. Die Spektren der 9 μm dünnen ZnS-Schicht und des ZnS-Substrates zeigen zudem Phononenrepliken mit einer ZPL bei 3,641 eV.

Im Gegensatz zum Substrat weisen die Spektren der ZnS-Schichten auch eine Lumineszenzbande bei 3,669 eV auf. Diese liegt etwa 267 meV unterhalb des beobachteten (FX) und fällt somit in den vorhergesagten Bereich der Bindungsenergie von Akzeptoren in ZnS (siehe Tabelle 1.2).

Kawakami beobachtete bei mit Iod bzw. Natrium dotierten ZnS-Schichten auf GaAs-Substrat ebenfalls eine Phononenfolge ab 3,641 eV und schrieb sie einem DAP-Komplex zu [61]. Dies bedeutet für die hier verwendeten, nominell undotierten, ZnS-Schichten, dass es während der Deposition bzw. der Kristallzucht zu Verunreinigungen mit Natrium oder Iod gekommen sein könnte. Aufgrund der gewählten Elementvorstufen, im Fall der ZnS-Schichten, ist eine Verunreinigung mit Iod jedoch unwahrscheinlich. Somit könnte der DAP alleine auf Natrium zurückzuführen sein. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass dieser DAP auch mit anderen Elementen der Li-Gruppe erzeugt werden könnte. Beim ZnS-Einkristall, also dem ZnS-Substrat, kann es zu Verunreinigungen des Materials durch die Kristallzuchtmethodik kommen. Es ist bekannt, dass es beim Czochralski-Verfahren zu Verunreinigungen mit Alkalimetallen kommt, da sich diese Elemente wegen des Temperaturgradienten im Prozess im wärmeren Schmelztiegel ansammeln. Dies könnte also der Grund für das Auftreten des von Alkalimetallen erzeugten DAPs im Spektrum des ZnS-Einkristalls sein.

Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit von ZnS war eine Untersuchung mit SIMS zur Ermittlung der Dotierkonzentration nicht erfolgreich. Daher gibt es von diesen Proben keine Elementanalyse ihrer genauen Zusammensetzung.

Vergleich von ZnS-Schichten verschiedener Substratorientierungen

Aus Abbildung 5.9 kann nicht nur ein Vergleich von PL-Spektren von ZnS-Schichten, die auf Substraten in den anfangs erwähnten Kristallorientierungen hergestellt wurden gezogen werden, sondern auch der Einfluss der Substrattemperatur (550 °C und 650 °C) auf die Lumineszenzeigenschaften beobachtet werden. Die PL-Spektren der bei 550 °C hergestellten ZnS-Schichten, sind in schwarz und die der bei 650 °C hergestellten ZnS-

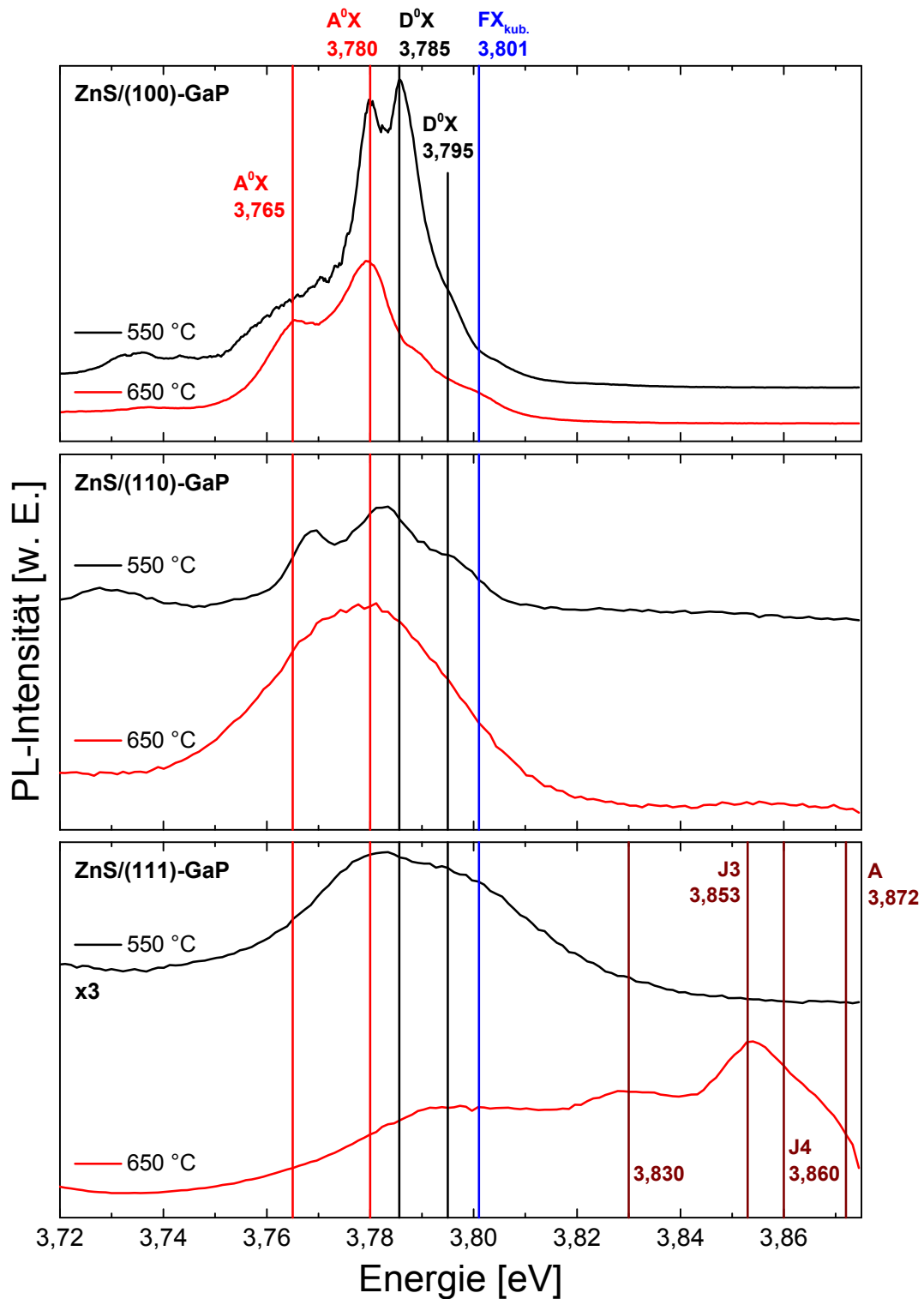


Abbildung 5.9: PL-Spektren heteroepitaktischer ZnS-Schichten, die bei $T_{Sub} = 550\text{ °C}$ und $T_{Sub} = 650\text{ °C}$ auf verschiedenen orientierten GaP-Substraten abgeschieden wurden. Von oben nach unten: (100)-, (110)- und (111)-GaP-Substrate. Die blaue Linie gibt die ideale Energieposition des ($FX_{kub.}$) an.

Schichten, in rot abgebildet. Die ideale Lage des freien Exzitons (FX) für kubisches ZnS wurde in allen Graphen mit einer blauen Linie bei 3,801 eV markiert.

Auffällig ist, dass das jeweilige PL-Spektrum der ZnS-Schicht, die mit der höheren Substrattemperatur von 650 °C (rot) hergestellt wurde, unabhängig der Substratorientierung deutlich von dem der bei 550 °C (schwarz) hergestellten ZnS-Schichten abweicht. Die Halbwertsbreiten der Rekombinationslinien nehmen zu, was eine Folge schlechter Kristallinität ist. Im Falle der ZnS-Schicht auf (111)-GaP wird deutlich, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur positiv auf die Bildung hexagonaler Kristallstrukturen wirkt, da das PL-Spektrum dieser Probe fast ausschließlich Lumineszenzlinien von hexagonalem ZnS zeigt. Das PL-Spektrum verschiebt somit zu höheren Energien.

In Bezug auf die Substratorientierung fällt auf, dass eine schlechtere Kristallqualität, wie sie Schichten auf (110)-orientiertem GaP bieten, zu einer Verbreiterung der Lumineszenzlinien führen. Diese liegen jedoch auf energetisch ähnlichen Positionen wie die Lumineszenzlinien der Proben auf (100)-GaP. Somit ist erneut gezeigt, dass sich, um gute kristalline, kubische ZnS-Schichten herzustellen, GaP-Substrat mit (100)-Kristallorientierung am besten eignet. Hexagonale Einschlüsse, die bei der Verwendung von (111)-GaP-Substraten auftreten (XRD-Ergebnisse siehe Abb. 5.6), können ebenso zu einer Verbreiterung der Lumineszenzlinien kubischen Zinksulfids bei 3,785 eV und 3,8 eV führen.

5.2.2 Photolumineszenz an homoepitaktischen ZnS-Schichten

Die meisten der homoepitaktisch hergestellten ZnS-Schichten wurden auf (110)-ZnS-Substraten abgeschieden und zeigen in ihren PL-Spektren Rekombinationslinien an ähnlichen Energiepositionen wie die ebenfalls (110)-orientierten heteroepitaktischen ZnS-Schichten (vgl. Kap. 5.2.1). Zunächst fällt auf, dass die PL-Spektren der homoepitaktischen ZnS-Schichten deutlich mehr Rekombinationslinien im Energiebereich zwischen 3,7 eV und 3,9 eV aufweisen als es bei den heteroepitaktischen ZnS-Schichten der Fall ist (Abb. 5.10).

Die PL-Spektren der homoepitaktischen ZnS-Schichten werden von einer Rekombinationslinie bei 3,795 eV, vermutlich einem donatorgebundenen Exziton (D^0X), dominiert. Während die PL-Spektren derer, die bei Substrattemperaturen unterhalb von 600 °C hergestellt wurden (Abb. 5.10) eine breite Bande um 3,795 eV zeigen, ist diese Rekombinationslinie bei den ab 650 °C hergestellten Proben schmaler und strukturierter (Abb. 5.11). Im weiteren Verlauf zu niedrigeren Energien tritt eine zusätzliche, aber breite Bande um 3,7 eV auf.

Fast alle Proben, wie in Abbildungen 5.10 und 5.11 zu sehen, zeigen im Bereich um 3,62 eV eine DAP-Rekombination, deren ZPL zumeist drei LO-Phononen-Linien folgen. Eine Energieverschiebung des DAPs in Abhängigkeit der veränderten Wachstumsparameter, Substrat- oder Zn-Reservoirtemperatur, ist nicht auffällig. Yoneta et al. beobachteten in PL-Spektren von Li-dotierten ZnS-Schichten auf GaAs einen DAP an der gleichen Energieposition [66]. Zudem beobachteten sie bei 3,64 eV einen Band-Akzeptor-Übergang (eA^0), den sie dem dotierten Li ($E_{Li} = 200$ meV) zuordneten.

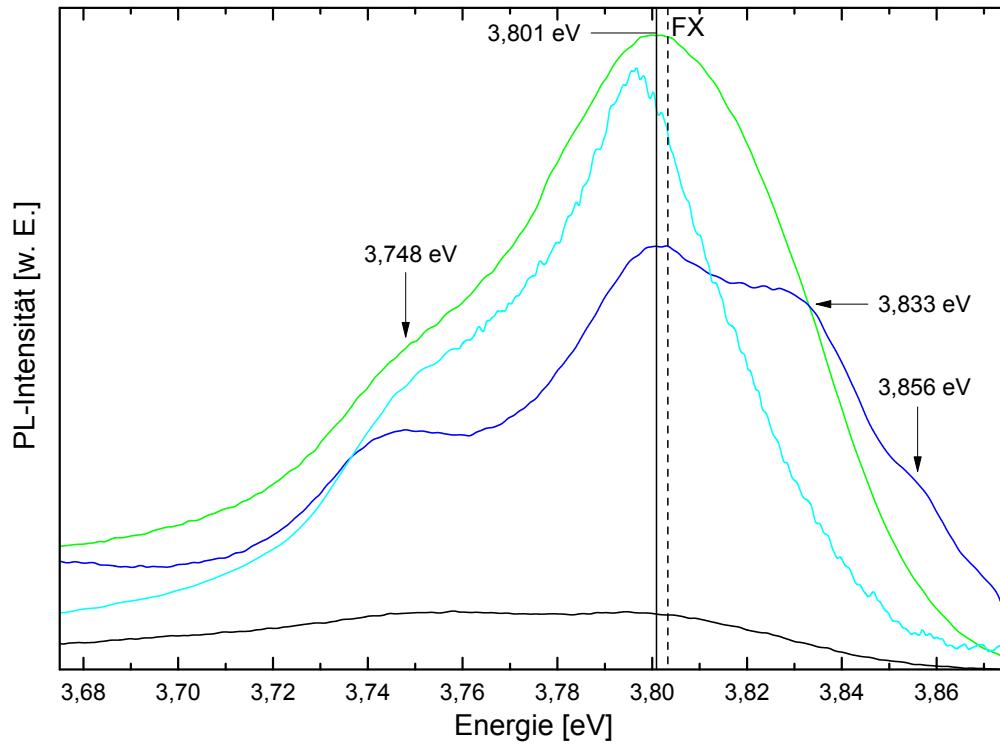


Abbildung 5.10: PL-Spektren homoepitaktischer ZnS-Schichten auf (110)-ZnS-Substraten; hergestellt bei $T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$ (schwarz) und $T_{\text{Sub}} = 550^\circ\text{C}$ (grün, blau, cyan).

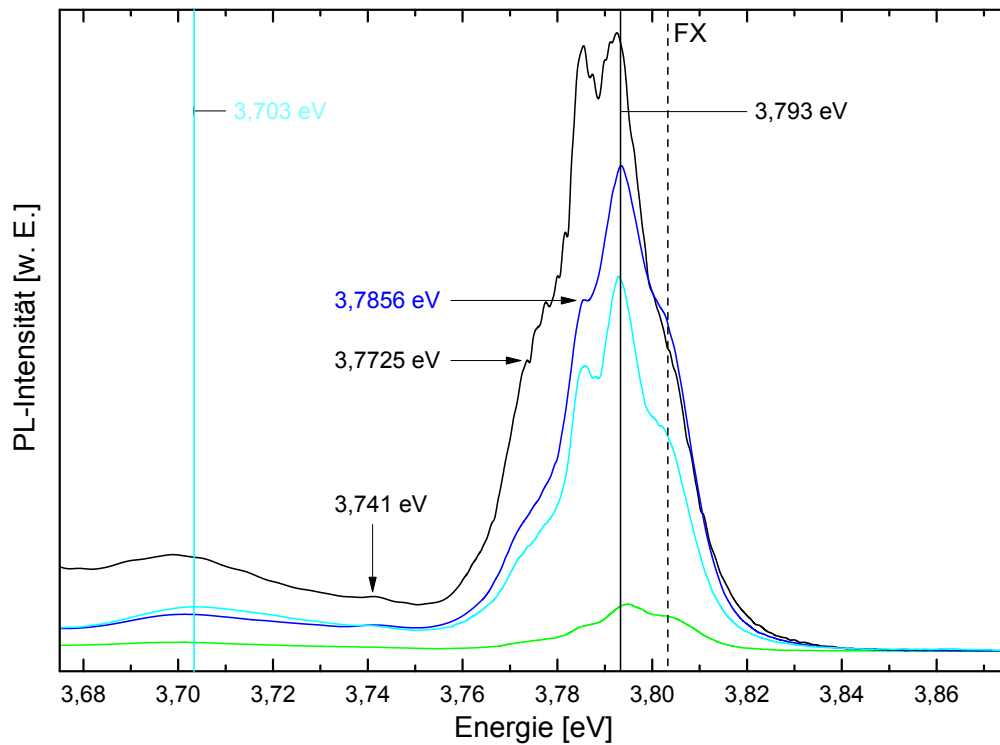


Abbildung 5.11: PL-Spektren homoepitaktischer ZnS-Schichten auf (110)-ZnS-Substraten; hergestellt bei $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ (schwarz), $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ (grün) und $T_{\text{Sub}} = 750^\circ\text{C}$ (blau; cyan mit niedriger Wachstumsrate).

Abbildung 5.12 zeigt die PL-Spektren jener Proben, die auf (100)-ZnS-Substraten hergestellt wurden. Es besteht eine Ähnlichkeit zu den in Abbildung 5.11 gezeigten PL-Spektren der „Hochtemperatur“- (110)-Proben, wobei die Rekombinationsbanden um 3,73 eV und 3,69 eV jetzt deutlicher hervortreten als es bei den Proben der (110)-ZnS-Serie der Fall ist.

Wie schon die Proben, die auf (110)-ZnS-Substrat hergestellt wurden, zeigten, ist auch hier ebenfalls eine DAP-Rekombination zu beobachten. Allerdings liegt die ZPL bei etwa 3,69 eV, also etwa 70 meV unterhalb der Energieposition, die bei den (110)-orientierten ZnS-Schichten beobachtet wurde. Zudem ist in der energetisch höheren Flanke der Phononrepliken eine weitere Rekombinationslinie (3,701 eV) zu erkennen. Diese wiederholt sich ebenfalls im Abstand der Phononenbindungsenergie von 42 meV. Hierbei scheint es sich um zwei DAPs oder einer Überlagerung eines DAPs und eines Band-Akzeptor-Übergangs (eA^0) zu handeln. Im Falle zweier DAPs könnten deren verschiedene Donatoren bzw. Akzeptoren auf ähnlichen Energieniveaus in der Bandlücke liegen. Beispielsweise könnte der selbe Donator mit zwei verschiedenen Akzeptoren zwei verschiedene Rekombinationspaare gebildet haben, d. h. also zwei verschiedene DAPs, wobei ein Rekombinationspartner dem selben Element oder der selben Fehlstelle entspricht.

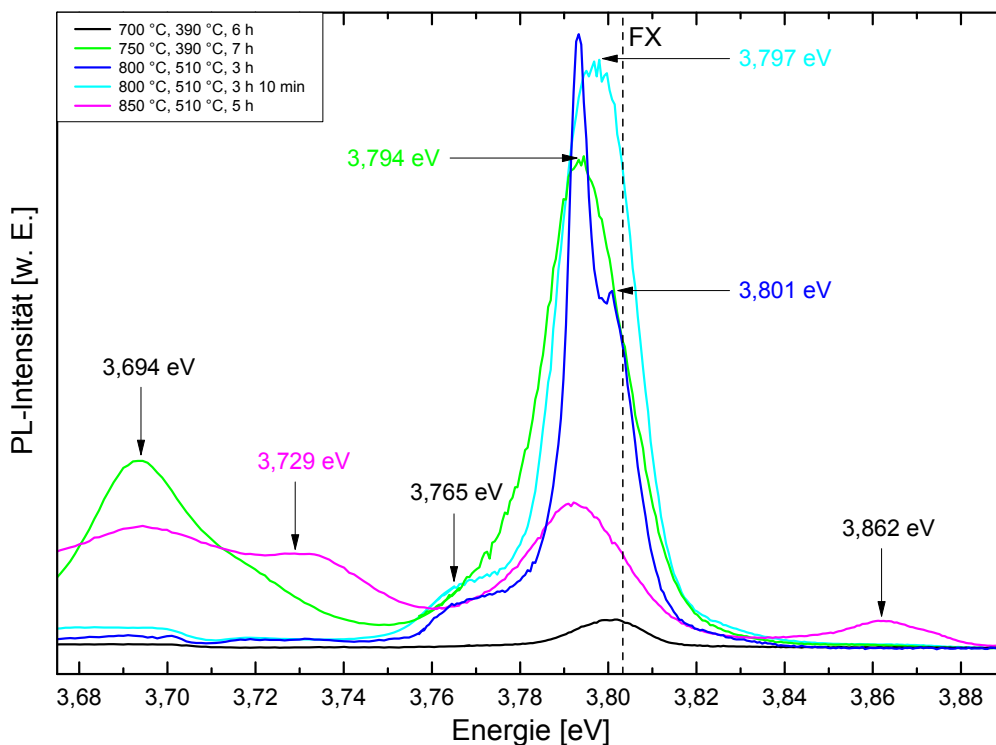


Abbildung 5.12: PL-Spektren homoepitaktischer ZnS-Schichten auf (100)-ZnS-Substraten; hergestellt bei $T_{\text{Sub}} = 700\text{ °C}$ bis 850 °C , $T_{\text{Zn}} = 390\text{ °C}$ und 510 °C , sowie Prozessdauern zwischen 3 h und 6 h.

Resümee der PL-Untersuchungen an ZnS-Schichten

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zeigen, dass bzgl. der Prozessierung von epitaktischen ZnS-Schichten ein guter Schritt in die richtige Richtung gemacht wurde – auf hetero- wie homoepitaktischer Seite. Jedoch bleibt die Katalogisierung der Lumineszenzeigenschaften von ZnS-Schichten weiterhin ungeklärt. Keine der beobachteten Rekombinationen ist auf strukturelle Eigenschaften der Schichten zurückzuführen. Lediglich die Unterscheidung derer im bandnahen Energiebereich zwischen 3,78 eV und 3,83 eV in von typisch kubisch oder typisch hexagonal stammend ist möglich. Eine Korrelation der Rekombinationen mit angebotenen Defektatomen ist keineswegs eindeutig. Hierzu fehlen weitere Dotierexperimente mit verschiedenen Elementen und in der Folge stöchiometrische Untersuchungen. Letzteres birgt allerdings eine große Hürde: Die zu untersuchenden Proben müssen für diese Messmethoden leitfähig sein, was aber bei ZnS trotz Dotierung oft nicht der Fall ist.

6 Zusammenfassung

Um ein Resümee für die hier durchgeführten Untersuchungen an homoepitaktischen stickstoffdotierten ZnO-Schichten auf ZnO-Substraten verschiedener Polarität zu ziehen: In den frühen Arbeiten zur Stickstoffdotierung von ZnO zeichnete sich eine Korrelation zwischen dem Stickstoff-Einbau und dem Auftreten einer Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination mit einer Nullphonon-Lage bei 3,24 eV ab. Die Proben waren seinerzeit auf Saphirsubstraten mit GaN Zwischenschichten, sogenannten „Templates“, hergestellt worden. Durch die Verwendung von ZnO-Einkristallsubstraten wurde erhofft

- a) eine verbesserte Qualität der Epitaxieschichten und
- b) einen höheren Stickstoffeinbau zu erreichen.

In beiden Fällen wurden die Erwartungen nicht erfüllt. Nach wie vor dominieren verschiedenste Donator-gebundene-Exzitonen die Photolumineszenzspektren. Die Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination tritt nur sporadisch auf. Es konnten Hinweise darauf gewonnen werden, dass sie vorwiegend in Probenbereichen schlechter kristalliner Qualität zu finden ist. Zusätzlich konnte eine weitere, (niederenergetischere) DAP-Rekombination beobachtet werden, was auf Komplexbildungen mit der Beteiligung von Stickstoff hindeutet.

Ursprünglich wurde erwartet, dass sich die Gitteranpassung und die gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Substrat und der Epitaxieschicht bei der Homoepitaxie in einer besseren kristallinen Qualität in den Schichten äußert. Dies sollte sich auch positiv auf den Stickstoffeinbau auswirken. Eine Ursache dafür, dass dies nicht der Fall ist könnte darin gesehen werden, dass die höhere thermische Stabilität und Reinheit der bei der Heteroepitaxie verwendeten Substratmaterialien einen größeren Einfluss hat als die Gitterfehlpassung und die thermische Ausdehnung. So liegt der Schmelzpunkt von GaN bei 2500 °C, der von ZnO jedoch bei 1970 °C. Eine stärkere Fehlstellendiffusion und Versetzungsbewegung vom Substrat in die Epitaxieschicht wären somit die Folge. Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente geben einen Hinweis darauf. Für eine vollständige Klärung der Situation müssten aber noch weitere Untersuchungsmethoden hinzugezogen werden. Andererseits belegt die Beobachtung der Polaritonen-Effekte und der Fabry-Perot-Interferenzen, dass es durchaus möglich ist, ZnO-Schichten in exzellenter Qualität durch die Molekularstrahlepitaxie herzustellen.

Bei der Prozessierung von epitaktischen ZnS-Schichten wurde ein guter Schritt in die richtige Richtung gemacht - auf der hetero- wie der homoepitaktischen Seite. Jedoch bleibt die Katalogisierung der Lumineszenzen in ZnS-Schichten weiterhin eine Aufgabe. Eine Korrelation zu Defekten und Verunreinigungen ist oft noch nicht eindeutig. Hierzu fehlen Dotierexperimente mit verschiedenen Elementen und in der Folge stöchiometrische Untersuchungen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich gerne **allen** danken, die mich auf meinem Weg und beim Erstellen dieser Arbeit in jeglicher Art und Weise direkt und indirekt unterstützt haben:

Weiterhin möchte ich postum Prof. Dr. Bruno K. Meyer († 2014) dafür danken, dass er mir das Aufnehmen der Promotion unter seiner Betreuung gestattet hat. Prof. Dr. Detlev M. Hofmann möchte ich für die unkomplizierte Hilfe mit Rat und Tat bei allen Belangen über die Gesamtdauer der Promotion, wie auch für die Übernahme der Betreuung und Begutachtung selbiger danken. Ebenso Priv. Doz. Dr. Sangam Chatterjee, der sich sowohl in beratender Hinsicht als auch als Zweitgutachter bereiterklärt hat.

Ebenfalls postum ist, dem leider zu früh verstorbenen, Dipl.-Phys. Gunther Haas († 2013) für die Herstellung der ZnS-Proben, sowie der schrägen und hellen Momente zu danken. In diesem Zusammenhang möchte ich der gesamten damaligen Epitaxie-Gruppe um Dr. Stefan Lautenschläger für die schier endlos erscheinende Probenversorgung und Kooperation danken. Gleiches gilt den externen Probenherstellern, durch deren Proben ich meinen Horizont erweitern konnte.

Dr. Frank Bertram von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg für die KL-Messungen.

Dem gesamten I. Physikalischen Institut einschließlich der Ehemaligen, insbesondere den Mitarbeitern der AG Meyer – danke für die Tripelmeisterschaft, möchte ich für die warmherzige Aufnahme und Zusammenarbeit im Institut bzw. in der AG und darüber hinaus danken.

Dr. Martin Becker für die Anregungen, Tipps und Expertise zur Fertigstellung meiner Dissertation. Ebenso wie der Verlässlichkeit, offenem Ohr, netten Gesellschaft, Rätselleidenschaft und kreativen Zusammenarbeit an zahlreichen Promotionswegen.

Renate „Die gute Seele“ Wolf, der wir so viel Spaß zu Verdanken haben und ohne die hier so manches Chaos nicht zu bewältigen gewesen wäre.

Der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt der Physik. Mit denen Lösungen gefunden und nicht gesucht werden, egal ob auf Laborebene oder interdisziplinär. In diesem Zusammenhang sei auch das ewige Techniker-„Dreamteam“ des Institutes zu nennen: Norbert Kurmann, Karl Laudenbach, Hans Peter "Hannes" Jorde und Udo Bachmann.

Mein Dank gilt ebenso meiner gesamten Verwandtschaft, Anverwandtschaft und meinen Freunden für die Unterstützung und Freude gegenüber mir und meiner Familie.

Danke Marina für die Schwesterliebe und Hilfe bei dies und das.

Allen voran, und dennoch zum Schluss steht der Dank, auch im Namen meiner Schwester, an unsere Eltern. Ihr habt ihr und mir immer „den Rücken freigehalten“, egal bei was und egal wie schwer die Zeiten waren:

∞ DANKE ∞

Literaturverzeichnis

- [1] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B*, 53:11425–11438, Mai 1996.
- [2] R. Blachnik, J. Chu, R.R. Galazka, J. Geurts, J. Gutowski, B. Hönerlage, D. Hofmann, J. Kossut, R. Lévy, P. Michler, U. Neukirch, T. Story, D. Strauch, and A Waag. *Semiconductors: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, volume 41B of *Landolt-Börnstein, New Series*. Springer, iii/41b edition, 1999.
- [3] C.F Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts. *Zinc Oxide*, volume 120 of *Materials and Science*. Springer Berlin Heidelberg, 1 edition, 2010.
- [4] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005.
- [5] Richard Stevenson. Lasers Get the Green Light Compact green-light sources could slash the cost of laser TV. *IEEE Spectrum*, 3.10, February 2010.
- [6] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors. *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties*, volume 41A1 β of *Landolt-Börnstein*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. Copyright 2002 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [7] Nelkowski and Schulz. *Landolt Börnstein*. Number 17b. Springer Berlin Heidelberg, 1982.
- [8] Bernard Gil, editor. *Group III nitride semiconductor compounds - Physics and Applications*. Oxford University Press, 1998.
- [9] B. K. Meyer, H. Alves, D. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *phys. stat. sol. (b)*, 241(2):231–260, 2004.
- [10] A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. Hoffmann, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B*, 69:125206, März 2004.
- [11] J.J. Hopfield. Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15:97 – 107, August 1960.
- [12] D.G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2):86 – 96, August 1960.
- [13] C. Klingshirn. ZnO: From basics towards applications. *physica status solidi (b)*, 244(9):3027–3073, 2007.

- [14] J. Sann. Akzeptoren in Zinkoxid. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2004.
- [15] K. Hümmer. Interband Magnetoreflexion of ZnO. *physica status solidi (b)*, 56(1):249–260, 1973.
- [16] M. Aven and J.S. Prener. *Physics and chemistry of II-VI compounds*. North-Holland Publishing Co. - Amsterdam, 1967.
- [17] Solid State. Crystal structure of ZnS (sphalerite) with coordination polyhedra. online, April 2008.
- [18] Oliver Graw. Chemische Gasphasenepitaxie von Zinksulfid. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, April 2008.
- [19] Udo Römer. Epitaxie von Zinksulfid. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Juli 2010.
- [20] R. K. Willardson, Albert C. Beer, Marvin Hass, William G. Spitzer, Stierwalt D. L., and R. F. et al. Potter. *Optical Properties of III-V Compounds*, volume 3 of *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier Academic Press, Academic Press Inc. 111 Fifth Avenue New York 10003 New York, 1967.
- [21] L. Bergmann and C. Schäfer. *Festkörper*, volume 6 of *Lehrbuch der Experimentalphysik*. De Gruyter, Berlin, 2 edition, 2008.
- [22] Michael Nikolas Hofmann. Stickstoffdotierung von homoepitaktisch gewachsenen Zinkoxid-Dünnschichten. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, August 2010.
- [23] Sebastian Eisermann. *Chemische Gasphasenepitaxie von Zinkoxid und Kupferoxid*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, November 2011.
- [24] G Haas, S Lautenschlaeger, U Roemer, S Eisermann, A Laufer, M Pinnisch, and B K Meyer. Growth of Cubic Zinc Sulfide on (001) GaP Substrates. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 34(1):012003, 2012.
- [25] Karl-Heinz Bernhardt. *Vacuum Technology - Compendium*. Berliner Str. 43, 35614 Asslar, September 2010.
- [26] IPI-Archiv.
- [27] Raymond G. Wilson, Fred A. Stevie, and Charles W. Magee. *Secondary ion mass spectrometry: A practical handbook for Depth profiling and bulk impurity analysis*. Wiley Interscience, Dezember 1989.
- [28] W. Kriegseis. *Röntgen-Reflektometrie zur Dünnschichtanalyse*. I. Physikalisches Institut der JLU Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 2002.
- [29] SmartSPM specifications. online, 2016.
- [30] C. F. Klingshirn. *Semiconductor optics*. Number XVIII in Springer study edition. Springer, 2 edition, 1997. Korrigierte Ausgabe.
- [31] Tilo Streibl. Photolumineszenzuntersuchungen an GaN Epitaxie-Proben. Diplomarbeit, TU München, April 1996.

-
- [32] J. Gutowski. *Spektroskopie hochangeregter CdS-Kristalle. Anregungsmechanismen und elektronische Struktur von Komplexen freier und gebundener Exzitonen*. Dissertation, TU Berlin, 1985.
- [33] Allen Miller and Elihu Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.*, 120:745–755, November 1960.
- [34] Jacques I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Drover, 1975.
- [35] Wolfgang Stadler. Photolumineszenzuntersuchungen an CdTe-Volumenkristallen. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1991.
- [36] D. G. Thomas and J. J. Hopfield. Exciton Spectrum of Cadmium Sulfide. *Phys. Rev.*, 116:573–582, November 1959.
- [37] Munise Cobet, Christoph Cobet, Markus R. Wagner, Norbert Esser, Christian Thomsen, and Axel Hoffmann. Polariton effects in the dielectric function of ZnO excitons obtained by ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 96(3):–, 2010.
- [38] Manfred Rosenzweig. Optische Eigenschaften exzitonischer Polaritonen in ZnO. Master’s thesis, TU Berlin, 1975.
- [39] Dr. Kurt Hümmer. Exzitonische Polaritonen in einachsigen Kristallen - Neuere Ergebnisse aus der Kristalloptik dargestellt am Beispiel von ZnO, 1978.
- [40] Niklas Volbers. *Sekundärionenmassenspektrometrie an Zinkoxid*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, November 2007.
- [41] Andreas Laufer. *Sekundärionenmassenspektrometrikerionen-Massenspektrometrie an Kupferoxid und Zinkoxid*. Kumulative Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Universitätsbibliothek Gießen, Dezember 2011. Enthält Sonderdrucke aus verschiedenen Zeitschriften.
- [42] Bruno K. Meyer, S. Lautenschlaeger, S. Graubner, C. Neumann, and J. Sann. Photoluminescence investigations on a native donor in ZnO. *MRS Online Proceedings Library*, 891, 1 2005.
- [43] J. Sann, J. Stehr, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, A. Neumann, M. Lerch, U. Haboek, A. Hoffmann, and C. Thomsen. Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders. *Phys. Rev. B*, 76:195203, November 2007.
- [44] H. Alves. *Defects, Doping and Compensation in Wide Bandgap Semiconductors*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, 2003.
- [45] Daniel Pfisterer. Elektrische Charakterisierung von ZnO-Volumenkristallen und Dünnschichten. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, 2002.
- [46] M. Strassburg, A. Rodina, M. Dworzak, U. Haboek, I.L. Krestnikov, A. Hoffmann, O. Gelhausen, M.R. Phillips, H.R. Alves, A. Zeuner, D.M. Hofmann, and B.K. Meyer. Identification of bound exciton complexes in ZnO. *physica status solidi (b)*, 241(3):607–611, 2004.
- [47] S. Müller, D. Stichtenoth, M. Uhrmacher, H. Hofsass, C. Ronning, and J. Roder. Unambiguous identification of the PL-I9 line in zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 90(1):012107, 2007.

- [48] Joachim Sann. *Photolumineszenz gebundener Exzitonen in Zinkoxid*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, November 2008.
- [49] Eun-Cheol Lee and K. J. Chang. Possible p-type doping with group-I elements in ZnO. *Phys. Rev. B*, 70:115210, September 2004.
- [50] Bruno K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4):S62, March 2005.
- [51] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping. *Phys. Rev. B*, 71:155205, April 2005.
- [52] Frank H. Leiter. *Optisch detektierte magnetische Resonanz an intrinsischen Defekten und Akzeptoren in ZnO und GaN*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, 2003.
- [53] M. D. McCluskey and S. J. Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(7):071101, 2009.
- [54] Joachim Dürr. Charakterisierung von Akzeptoren in Zinkoxid. Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, September 2008.
- [55] A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, M. Strassburg, and M. Dworzak. Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO. *physica status solidi (b)*, 234(3):R7–R9, 2002.
- [56] F.A. Kroeger. Luminescence and absorption of zincsulfide, cadmiumsulfide and their solid solutions. *Physica*, 7(1):1 – 12, 1940.
- [57] Gotthard Kudlek. Spektroskopie von Exzitonen und exzitonischen Komplexen in ZnS-Kristallen. Studienarbeit, TU Berlin, 1987.
- [58] Yu. V. Voronov. On the Band Edge Emission of Activatorless Zinc Sulfide. *Optics and Spectroscopy*, 24:513, 1968.
- [59] E. F. Gross, L. G. Suslina, and E. B. Shadrin. Spectrum of exciton complexes in hexagonal ZnS crystals. *SOVIET PHYSICS SOLID STATE, USSR*, 10(4):818, 1968.
- [60] T Taguchi, T. Yokogama, and H. Yamashita. Excitonic and time-resolved edge emissions of iodine-doped cubic ZnS crystals excited by an excimer laser. *Solid State Community*, 49(6):551–554, Februar 1984.
- [61] Yoichi Kawakami, Tsunemasa Taguchi, and Akio Hiraki. Excitonic and edge emissions in MOCVD-grown ZnS films and ZnSe-ZnS superlattices. *Journal of Crystal Growth*, 89(2-3):331–338, Juni 1988.
- [62] Masahiko Kitagawa, Yoshitaka Tomomura, Akira Suzuki, and Shigeo Nakajima. Homo-epitaxial growth of low-resistivity-Al-doped ZnS single crystal films by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 95(1-4):509–511, Februar 1989.
- [63] Tsunemasa Taguchi, Zempei Kawazu, Tetsuichiro Ohno, and Akihiro Sawada. Identification of Na acceptor in MOCVD-grown ZnS films and the effect of UV light illumination. *Journal of Crystal Growth*, 101(1-4):294–299, April 1990.

-
- [64] Tokuo Yodo and Shuhei Tanaka. Li⁺ ion implantation into ZnS epitaxial layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 117(1-4):415–419, Februar 1992.
- [65] A. Abounadi, M. Di Blasio, D. Bouchara, J. Calas, M. Averous, O. Briot, N. Briot, T. Cloitre, R. L. Aulombard, and B. Gil. Reflectivity and photoluminescence measurements in ZnS epilayers grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 50(16):11677–11683, October 1994.
- [66] M. Yoneta, H. Saito, M. Ohishi, K. Kitani, H. Kobashi, and C. Hatano. Li-acceptor doping in ZnS/GaAs by post-heated molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 150(Part 2):817–822, Mai 1995.
- [67] C. J. Summers, W. Tong, T. K. Tran, W. Ogle, W. Park, and B. K. Wagner. Photoluminescence properties of ZnS epilayers grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 159(1-4):64–67, February 1996.
- [68] K. B. Ozanyan, L. May, J. E. Nicholls, J. H. C. Hogg, W. E. Hagston, B. Lunn, and D. E. Ashenford. Near band-edge emission in strained MBE-grown ZnS. *Journal of Crystal Growth*, 159(1-4):89–93, February 1996.
- [69] M. Fernandez, P. Prete, N. Lovergine, A. M. Mancini, R. Cingolani, L. Vasanelli, and M. R. Perrone. Optical properties of MOVPE-grown ZnS epilayers on (100) GaAs. *Phys. Rev. B*, 55(12):7660–7666, March 1997.
- [70] T. K. Tran, W. Park, W. Tong, M. M. Kyi, B. K. Wagner, and C. J. Summers. Photoluminescence properties of ZnS epilayers. *J. Appl. Phys.*, 81(6):2803–2809, März 1997.
- [71] Seiji Nakamura, Takashi Sakashita, Yoichi Yamada, and Tsunemasa Taguchi. Temperature dependence of excitonic luminescence from high-quality ZnS epitaxial layers. *Journal of Crystal Growth*, 184-185:1110–1113, February 1998.
- [72] Sungun Nam, O Byungsung, Ki-Seon Lee, Yong Dae Choi, and Chang-Soo Kim. Strain effect and photoluminescence of ZnS epilayers grown on GaP(100) substrates by hot-wall epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 84(2):1047–1051, Juli 1998.
- [73] Seiji Nakamura, Yoichi Yamada, and Tsunemasa Taguchi. Room-temperature 340 nm ultraviolet electroluminescence from ZnS-based light-emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, 214-215:1091–1095, June 2000.
- [74] Seiji Nakamura, Junzo Yamaguchi, Shinsuke Takagimoto, Yoichi Yamada, and Tsunemasa Taguchi. Luminescence properties of lithium-doped ZnS epitaxial layers grown by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 237-239(Part 2):1570–1574, April 2002.
- [75] J. Gutowski, I. Broser, and G. Kudlek. Spectroscopy of bound excitons in cubic ZnS at moderate to high excitation densities. *Phys. Rev. B*, 39(6):3670–3676, June 1989.
- [76] Shigeki Yamaga, Akihiko Yoshikawa, and Haruo Kasai. Growth and properties of iodine-doped ZnS films grown by low-pressure MOCVD using ethyliodine as a dopant source. *Journal of Crystal Growth*, 106(4):683–689, Dezember 1990.
- [77] Sungun Nam, Jongkwang Rhee, Byungsung O, and Ki-Seon Lee. Free-Exciton Luminescence and Strain Effect of High-Quality ZnS/GaAs Epilayers. *Journal of the Korean Physical Society*, 32(2):156–161, Februar 1998.

- [78] L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson, M. Bouanani, Y. Marfaing, and O. Gorochov. p-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett*, 76(13):1695, March 2000.
- [79] Stefan Lautenschlaeger, Sebastian Eisermann, Michael N. Hofmann, Udo Roemer, Melanie Pinnisch, Andreas Laufer, Bruno K. Meyer, Holger von Wenckstern, Alexander Lajn, Florian Schmidt, Marius Grundmann, Juergen Blaesing, and Alois Krost. Morphological, structural and electrical investigations on non-polar a-plane ZnO epilayers. *Journal of Crystal Growth*, 312(14):2078–2082, 2010.
- [80] S. Eisermann, A. Kronenberger, M. Dietrich, S. Petznick, A. Laufer, A. Polity, and B.K. Meyer. Hydrogen and nitrogen incorporation in ZnO thin films grown by radio-frequency (RF) sputtering. *Thin Solid Films*, 518(4):1099 – 1102, Dezember 2009.
- [81] B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Number 9783540129950 in Springer Series in solid states. Springer Verlag, 1984.
- [82] Thomas Sander. *Monitoring defect-induced perturbations of the ideal crystal structure of ZnO and Cu2O by Raman spectroscopy*. Kumulative Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, 2015. Zeichendarst. im Sachtitel teilw. nicht vorlagegemäß wiedergegeben.
- [83] G.K. Vlasov, A.V. Krytskii, and G.A. Cooptchenko. The group velocity of light and polaritons in CdS. *Optics Communications*, 20(1):162 – 166, 1977.
- [84] B. Hönerlage, R. Lévy, J.B. Grun, C. Klingshirn, and K. Bohnert. The dispersion of excitons, polaritons and biexcitons in direct-gap semiconductors. *Physics Reports*, 124(3):161 – 253, 1985.
- [85] Tetsusuke Hayashi. Interference of Exciton Polaritons in PbI₂ Thin Platelets. *Journal of the Physical Society of Japan*, 55(6):2043–2052, 1986.
- [86] J. Kusano, Y. Segawa, M. Mihara, Y. Aoyagi, and S. Namba. Quantum size effect on the exciton polariton in gaas thin films. *Solid State Communications*, 72(2):215 – 218, 1989.
- [87] Aurélien Morel, Thierry Taliercio, Pierre Lefebvre, Mathieu Gallart, Bernard Gil, Nicolas Grandjean, Jean Massies, Izabella Grzegory, and Sylvester Porowski. Confined exciton-polariton modes in a thin, homo-epitaxial, GaN film grown by molecular beam epitaxy . *Materials Science and Engineering: B*, 82(1-3):173 – 177, 2001.
- [88] E.D Sim, J.H Song, and S.K Chang. Center-of-mass quantization of excitons and fabry-perot modes of the polariton in znse epilayers. *Solid State Communications*, 121(9-10):513–517, 2002.
- [89] M. R. Wagner, U. Haboeck, P. Zimmer, A. Hoffmann, S. Lautenschläger, C. Neumann, J. Sann, and B.K. Meyer. Photonic properties of ZnO epilayers. *Proc. SPIE*, 6474:64740X–64740X–13, 2007.
- [90] Sungun Nam, Young-Moon Yu, Byung-sung O, Ki-Seon Lee, Yong Dae Choi, and Yang-June Jung. Thickness dependence of double crystal rocking curves and photoluminescence in ZnS epilayers grown on GaAs(100) and GaP(100). *Applied Surface Science*, 151(3-4):203 – 212, Oktober 1999.

Tabellenverzeichnis

1.1	Allgemeine Materialeigenschaften von ZnO [2–4, 7, 9, 14, 15].	7
1.2	Allgemeine Materialeigenschaften von ZnS [2, 7, 20].	10
3.1	Bekannte exzitonische Lumineszenzen von ZnO nach Referenz [48]. Fragezeichen stehen für in die Nomenklatur nicht einzuordnende, beobachtete Rekombinationslinien. Der tiefgestellte Index an X gibt an, ob es sich um einen exzitonischen Übergang im Energiebereich des A- oder des B-Valenzbandes handelt.	34
3.2	Exzitonische Rekombinationen in ZnS als dünne Schicht unter anderem auf GaAs- oder GaP-Substrat oder als Einkristall.	40
4.1	Vergleich von a-planaren ZnO:N-Schichten mit einer repräsentativen c-planaren Zn-polaren ZnO:N-Schicht. Die N-Konzentrationen der Schichten wurden mit SIMS bestimmt (wobei dieser Wert für die „ZN4-13-42“ ungläubwürdig ist).	54
4.2	Aktivierungsenergien (E_{ai}) der DAP1 und DAP2 im Vergleich mit denen des D^0X für die untersuchten Proben (oben: c-planar, Zn-polar, unten: a-planar).	58
4.3	Vergleich der Aktivierungsenergien des Li-DAP in ZnO:Li/c-ZnO nach [14] und des DAP2 in ZnO:N/a-ZnO.	58
4.4	Linienzuordnung der beobachteten Rekombinationen gebundener Exzitonen einer ZnO/ZnMgO/ZnO-Pufferschicht auf einem m-planaren ZnO-Substrat mit Hilfe von Tabelle 3.1.	62

Abbildungsverzeichnis

1.1	Polare (gelb) und unpolare (m: pink, a: hellblau) Ebenen eines hexagonalen ZnO-Kristall nach [5].	4
1.2	Valenzbandaufspaltung von ZnO für $k \approx 0$ ($T = 4,2$ K).	5
1.3	Schema der Bandaufspaltung in ZnO in Abhängigkeit von Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SB} und Kristallfeld Δ_{KF}	5
1.4	Spinbahnkopplung des Valenzbandes von Gruppe II ^b -Telluriden, II ^b -Seleniden und II ^b -Sulfiden als Funktion der Ordnungszahl Z (rote Gerade = Extrapolation für $Z = 8$ (O)) nach [13].	6
1.5	Kristallstrukturen von ZnS (gelb/groß: Schwefel, grau/klein: Sauerstoff) [17].	8
1.6	Bandstruktur von ZnS	9
2.1	Schematischer Aufbau eines vertikalen CVD-Reaktors wie er für die Herstellung der untersuchten ZnO:N-Schichten verwendet wurde [22].	12
2.2	Schematischer Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage [26].	13
2.3	Schema des Prinzips der Sekundärionenmassenspektrometrie [27].	14
2.4	Messprinzip und Messaufbau eines Röntgendiffraktogramms.	15
2.5	Darstellung eines AFM mit Lasertriangulation.	16
2.6	Schematische Darstellung des PL-Messplatzes.	17
3.1	Verschiedene Rekombinationskanäle im Halbleiter; $h\nu_a$: Anregungsenergie, $h\nu$: Emissionsenergie.	22
3.2	Einfaches Energieniveauschema für strahlende Rekombination des freien Exzitons. Eingezeichnet ist die Rekombination aus $n = 1, 2$ Zuständen [31].	24
3.3	Anregung, Relaxation und Emission freier Exzitonen nach [31].	24
3.4	Schema eines an einer ionisierten Störstelle gebundenen Exzitons am Beispiel eines ionisierten Donators (Ring mit +).	25
3.5	Schematische Darstellung eines an eine neutrale Störstelle gebundenen Exzitons am Beispiel eines neutralen Donators.	26
3.6	Linienform des optischen Übergangs für verschiedene Kopplungsparameter S	31
3.7	Normale Polaritonendispersion.	32
4.1	Vergleich der Stickstoffkonzentration homoepitaktischer ZnO:N-Schichten in Abhängigkeit von der Substratorientierung bzw. -polarität (c-planar (Zn- und O-polar) und a-planar) und des Ammoniakflusses.	45
4.2	Typisches PL-Spektrum einer stickstoffdotierten ZnO-Probe.	46
4.3	PL-Spektren-Ausschnitte (log.) von ZnO:N auf Zn-polaren Substraten mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen (absteigend von oben nach unten).	48
4.4	PL-Spektren-Ausschnitte (log.) von ZnO:N auf O-polaren Substraten mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen (absteigend von oben nach unten).	49
4.5	Vergleich der Intensitätentwicklung in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration für ZnO:N auf Zn- und O-polaren c-planaren Substraten.	50
4.6	T -abhängige PL-Messungen der DAP-Rekombination in ZnO:N auf Zn-polarem ZnO-Substrat.	51

4.7	Typische Darstellung von auf KL beruhenden Messergebnissen einer stickstoffdotierten ZnO-Probe.	53
4.9	Intensitätsverhältnis $\frac{I_{DAP1}}{I_{D^0x}}$ in Abhängigkeit des NH ₃ -Fluss mit Augenlinie.	54
4.8	PL-Spektren von homoepitaktischen CVD ZnO:N-Schichten auf a-planaren und Zn-polaren (unten) ZnO-Substraten.	55
4.11	Detail-PL-Spektren vom exzitonischen Bereich von ZnO:N auf m-polaren ZnO bei 4 K.	60
4.12	Übersicht über die DAP-Rekombinationen.	60
4.13	Mikroskopieaufnahmen dreier der N-dotierten MBE-Proben an verschiedenen Stellen der Oberfläche (oben Clusterbildung, unten reguläre Fläche).	61
4.14	Schematische Darstellung einer ZnO-Schicht auf m-planarem ZnO.	62
4.15	PL-Spektrum eines ZnO-Schichtsystems mit Fabry-Perot-Interferenz bei 4 K.	63
4.16	T-abhängige PL-Messungen an Exziton-Polariton-Oszillationen, zur besseren Übersicht mit Ordinatenversatz dargestellt.	64
4.17	Exziton-Polariton-Dispersion (links) für Temperaturen von 8 K, 30 K und 60 K (●, ■ und ○) und die dazugehörigen PL-Spektren der Oszillationen (rechts).	65
5.1	Abhängigkeit der FWHM des (100)-Reflexes und der Schichtdicke von der Depositionstemperatur von ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat [24].	68
5.2	Übersicht über die Abhängigkeit der FWHM des (100)-Reflexes (a), Gitterkonstante (b) und Rauigkeit (RMS) (c) von der Schichtdicke von ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat.	68
5.3	AFM-Aufnahmen von unterschiedlich dicken ZnS-Schichten auf (100)-GaP-Substrat, die bei 550 °C hergestellt wurden.	69
5.4	Abhängigkeit der (a) FWHM des (110)-Reflexes und der (b) Rauigkeit (RMS) von der Substrattemperatur von ZnS-Schichten auf (110)-GaP-Substrat. Die blauen Punkte in (a) entsprechen der FWHM von Schichten, die mit einer geringen Wachstumsrate hergestellt wurden.	70
5.5	AFM-Aufnahmen von ZnS-Schichten auf (110)-GaP-Substrat, die bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellt wurden.	71
5.6	Aus XRD-Messungen bestimmte Gitterkonstanten der kubischen und der hexagonalen Phase der Mischphase der ZnS-Schicht auf (111)-GaP in Abhängigkeit der Substrattemperatur.	71
5.7	FWHM der (111)-Röntgenreflexe von ZnS-Schichten auf (111)-GaP-Substrat, die bei verschiedenen Substrattemperaturen und Zn-Verdampfungsraten hergestellt wurden.	72
5.8	PL-Spektrum heteroepitaktischer ZnS-Schichten verschiedener Dicke.	73
5.9	PL-Spektren heteroepitaktischer ZnS-Schichten, die bei verschiedener T _{Sub} auf verschieden orientierten GaP-Substraten abgeschieden wurden.	75
5.10	PL-Spektren homoepitaktischer ZnS-Schichten auf (110)-ZnS-Substraten; hergestellt bei T _{Sub} = 450 °C (schwarz) und T _{Sub} = 550 °C (grün, blau, cyan).	77
5.11	PL-Spektren homoepitaktischer ZnS-Schichten auf (110)-ZnS-Substraten; hergestellt bei T _{Sub} = 650 °C (schwarz), T _{Sub} = 700 °C (grün) und T _{Sub} = 750 °C (blau; cyan mit niedriger Wachstumsrate).	77
5.12	PL-Spektren homoepitaktischer ZnS-Schichten auf (100)-ZnS-Substraten; hergestellt bei T _{Sub} = 700 °C bis 850 °C, T _{Zn} = 390 °C und 510 °C, sowie Prozessdauern zwischen 3 h und 6 h.	78

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre:

„Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.“

Gießen, den 10. Oktober 2016

Melanie Pinnisch